

全无机 CsPbBr₃ 钙钛矿太阳能电池制备方法与性能研究
杨振宇

分 类 号: 0521

研究生学号: 2021322194

单位代码: 10183

密 级: 公开



吉 林 大 学
硕士学位论文
(学术学位)

全无机 CsPbBr₃ 钙钛矿太阳能电池制备方法与性能的研究

Study on the preparation method and performance of all inorganic
CsPbBr₃ perovskite solar cells

作 者 姓 名: 杨振宇

专 业: 凝聚态物理

研 究 方 向: 钙钛矿太阳能电池

指 导 教 师: 付乌有 教授

培 养 单 位: 物理学院

2024 年 6 月

全无机 CsPbBr₃ 钙钛矿太阳能电池制备方法与性能的研究

Study on the preparation method and performance of all
inorganic CsPbBr₃ perovskite solar cells

作 者 姓 名：杨振宇

领域（方向）：凝聚态物理

指 导 教 师：付乌有 教授


类 别：理学硕士

答 辩 日 期：2024 年 5 月 24 日

吉林大学硕士学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交学位论文，是本人在指导教师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：

Handwritten signature in black ink, appearing to read '杨振宇' (Yang Zhenyu).

日期：2024 年 5 月 24 日

关于学位论文使用授权的声明

本人完全了解吉林大学有关保留、使用学位论文的规定，同意吉林大学保留或向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅；本人授权吉林大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文和汇编本学位论文。

（保密论文在解密后应遵守此规定）

论文级别：☒ 硕士 ☐ 博士

学科专业：凝聚态物理

论文题目：全无机 CsPbBr₃ 钙钛矿太阳能电池制备方法与性能的研究

作者签名：杨振宇

指导教师签名：付马有

2024 年 5 月 24 日

中文摘要

全无机 CsPbBr_3 钙钛矿太阳能电池制备方法与性能的研究

论文作者：杨振宇

指导教师：付乌有 教授

专业名称：凝聚态物理

近些年以来，能源短缺问题以及环境污染问题已经成为阻碍世界各个国家实施可持续性发展的主要障碍。由此引出的可再生能源利用问题逐渐提上日程，其中包括太阳能、风能、水能、潮汐能等在内可再生能源引起了大家的广泛关注。^[1-4]尤其是关于太阳能的光电转换领域，在近些年得到了不断地发展。迄今为止，以太阳能为基础的光伏发电领域是发展最快的可再生能源利用板块之一。在此背景下，钙钛矿太阳能因其优异的光电性能、低成本、高效率以及相较于传统硅基太阳能电池制作工艺相对简单和可以使用溶液法制备等优点逐渐被大家熟知，并且钙钛矿太阳能电池已经展现出了其广阔的发展前景。^[5-9]近些年以来，有机-无机杂化卤化物钙钛矿太阳能电池的认证效率已经达到了 26%，这足以和商业化的硅基太阳能电池相媲美。^[10]然而有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池虽有着不俗的效率，但是其由于本身有机阳离子（例如 MA^+ ）有着较强的吸湿性和挥发性，这就会导致有机-无机杂化钙钛矿容易与空气中的氧气以及水分子结合，导致其自身化学不稳定以及会产生分解。钙钛矿层作为钙钛矿太阳能电池光伏器件中的吸光层，是整个光伏装置的核心部分，因此钙钛矿层的化学不稳定以及易分解对于整个钙钛矿太阳能电池装置来说是极其不利的。^[11-13]对于 CsPbBr_3 钙钛矿太阳能电池来说，由于 CsBr 使用甲醇作为溶剂，而 CsBr 在甲醇中的溶解度非常之低，最大的溶解度仅仅为 0.07M，这就会使得使用两步法制备 CsPbBr_3 钙钛矿的时候， CsBr 需要多次旋涂，才能与 PbBr_2 完全反应，最终形成我们真正所需要的 CsPbBr_3 钙钛矿。然而在反应的过程中，由于溶解度的差异以及工艺方面的差异，在最终产物形成的过程中会产生一些富有 Pb 离子的 CsPb_2Br_5 杂相钙钛矿，这对于整个

钙钛矿光伏器件来说是极其不利的。^[14]其次甲醇溶液对于环境以及人体均有较大的危害性以及伤害性。为了解决使用甲醇溶液作为溶剂的各种弊端，我们提出使用纯水来作为 CsBr 的溶剂，使用纯水来作为溶剂不仅可以很好的解决 CsBr 在甲醇溶液中溶解度过低的难点问题，还可以减小对环境的危害以及简化器件制备过程中的工艺问题。

为了解决上述所说的 CsPbBr₃ 钙钛矿太阳能电池中的所存在的一系列问题，从而实现性能较为理想的太阳能光伏器件性能，我们做了以下的几部分实验：

(1) 为解决 CsBr 在甲醇溶液中与 PbBr₂ 在 DMF 溶液中由于巨大溶解度差异问题，以至于带来的反应不完全会有 Pb 离子残留问题，我们提出了在 PbBr₂ 与 CsBr 的反应第一部中引入 Cl 离子来改善这种情况。Cl 离子的引入使得 PbBr₂ 与 CsBr 的反应更加完全，直接解决 Pb 离子残留问题所带来的在 CsPbBr₃ 钙钛矿中出现 CsPb₂Br₅ 杂相的问题。从而达到增强整个钙钛矿太阳能电池器件性能的目的。引入 Cl 器件最好的效率达到了 7.33%，而没有经过 CsCl 处理的器件效率仅为 2.98%，引入 Cl 离子的相较于没有引入 Cl 离子的 CsPbBr₃ 钙钛矿薄膜的质量也有相应的提升，并且在引入 Cl 离子的最好的器件中，CsPbBr₃ 钙钛矿薄膜中没有杂相 CsPb₂Br₅ 的产生。

(2) 由于甲醇溶液对环境以及人体所带来的危害，我们尝试用纯水作为溶剂来制备 CsPbBr₃ 钙钛矿薄膜。我们探究了用水作为溶剂的时候，CsBr 的浓度所带来的影响。在我们尝试使用水作为溶剂制备的 CsPbBr₃ 钙钛矿太阳能电池得到了最高 5.11% 的效率以及不错的各方面性能。这打破了一直以来水对钙钛矿器件的禁锢，在钙钛矿器件制备过程中降低对环境的影响以及降低毒性对人体的影响提供了理论基础。

关键词：

钙钛矿太阳能电池；离子掺杂；绿色溶剂；CsPbBr₃ 薄膜

Abstract

Study on the preparation method and performance of all inorganic CsPbBr₃ perovskite solar cells

Author:

Supervisor:

Major:

In recent years, the quest for sustainable development has been significantly hindered by energy shortages and environmental pollution, compelling nations worldwide to explore renewable energy solutions such as solar, wind, hydro, and tidal energy. Against this backdrop, solar photovoltaic technology has emerged as one of the most rapidly expanding sectors for renewable energy utilization. Within this domain, perovskite solar cells have gained recognition for their superior optoelectronic attributes, cost-effectiveness, high efficiency, and relatively straightforward fabrication process compared to conventional silicon-based alternatives, showcasing their potential for broad-scale development. Notably, the efficiency of organic-inorganic hybrid halide perovskite solar cells has recently reached 26%, rivalling that of commercial silicon-based counterparts. Despite these advances, the performance of organic-inorganic hybrid perovskite solar cells is compromised by their susceptibility to moisture and air, leading to chemical instability and decomposition. This is particularly problematic for the perovskite layer, which is central to the cell's photovoltaic functionality. In the specific case of CsPbBr₃ perovskite solar cells, the use of methanol as a solvent is challenged by CsBr's low solubility (a maximum of 0.07 M), requiring multiple spin-coating steps to achieve complete reaction with PbBr₂ to form the desired CsPbBr₃ perovskite. This process often results in the formation of CsPb₂Br₅, a heterophase with an excess of Pb ions, detrimental to the device's performance. Moreover, the use of methanol poses environmental and health risks. To overcome these limitations, we propose the use of pure water as a solvent for CsBr. This alternative not only addresses the issue of

CsBr's low solubility in methanol—simplifying the device fabrication process—but also mitigates the environmental and health risks associated with methanol use.

To address the challenges faced by CsPbBr₃ perovskite solar cells and to optimize the performance of solar photovoltaic devices effectively, we undertook a series of experiments focused on the following objectives:

(1) Given the substantial solubility discrepancy between CsBr in methanol and PbBr₂ in DMF, which leads to incomplete reactions and the presence of residual Pb ions, we proposed the incorporation of Cl ions during the initial phase of the PbBr₂-CsBr reaction. The inclusion of Cl ions is designed to facilitate a more complete reaction between PbBr₂ and CsBr, effectively eliminating issues related to residual Pb ions and the formation of CsPb₂Br₅ impurities within the CsPbBr₃ perovskite structure. This strategy aims to significantly improve the overall performance of perovskite solar cell devices.

(2) Recognizing the environmental and health risks posed by methanol solutions, an alternative approach involving the use of pure water as a solvent for the preparation of CsPbBr₃ perovskite films was explored. This component of the study focused on assessing the impact of CsBr concentration in aqueous solutions on the formation and quality of CsPbBr₃ perovskite films.

Keywords: Perovskite solar cells; Ion doping; Green solvent; CsPbBr₃ thin film

目录

第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 钙钛矿太阳能电池	2
1.2.1 钙钛矿的晶体结构以及分类	2
1.2.2 钙钛矿太阳能电池的结构以及表征	4
1.2.3 全无机 CsPbBr ₃ 钙钛矿太阳能电池	7
1.3 全无机 CsPbBr ₃ 钙钛矿太阳能电池的制备以及离子掺杂策略	9
1.3.1 旋涂法制备的 CsPbBr ₃ 钙钛矿薄膜	9
1.3.2 基于 CsPbBr ₃ 钙钛矿薄膜的离子掺杂	10
1.4 选题意义以及主要研究内容	10
第二章 实验材料以及所需仪器设备	12
2.1 制备所需要的材料	12
2.2 制备所需要的仪器	13
2.3 制备所需要的测试手段	13
2.3.1 X 射线衍射 (XRD)	13
2.3.2 扫描电子显微镜 (SEM)	14
2.3.3 紫外可见吸收光谱 (UV-vis)	14
2.3.4 光致发光光谱 (PL)	14
2.3.5 X 射线光电子能谱 (XPS)	14
2.3.6 J-V 曲线测试	14
2.3.7 外量子效率测试 (EQE)	15
2.3.8 电化学阻抗谱 (EIS)	15
第三章 甲醇基 CsCl 掺杂使得 CsPbBr ₃ 薄膜埋界面优先结晶的研究	16
3.1 引言	16
3.2 CsPbBr ₃ 钙钛矿太阳能电池的制备	17
3.2.1 FTO 导电玻璃的处理	17
3.2.3 致密层 TiO ₂ (c-TiO ₂) 的制备	17

3.2.3 介孔层 TiO_2 (m- TiO_2) 的制备	17
3.2.4 CsPbBr_3 薄膜以及 CsCl 掺杂的 CsPbBr_3 薄膜的制备	18
3.2.5 碳电极的制备	18
3.3 CsCl 掺杂的 CsPbBr_3 薄膜的表征	18
3.4 CsCl 掺杂的 CsPbBr_3 薄膜的光电性能表征	24
3.5 本章小结	27
第四章 水基 CsPbBr_3 钙钛矿太阳能电池的研究	29
4.1 引言	29
4.2 水基 CsPbBr_3 钙钛矿太阳能电池的制备	30
4.2.1 FTO 的处理, 致密层 TiO_2 的制备以及介孔层 TiO_2 的制备	30
4.2.2 水基 CsPbBr_3 薄膜的制备	30
4.2.3 碳电极的制备	31
4.3 对水基 CsPbBr_3 薄膜的表征	31
4.4 对水基 CsPbBr_3 薄膜的光电性能表征	34
4.5 本章小结	35
第五章 结论与展望	37
5.1 结论	37
5.2 展望	37
第六章 参考文献	39
致谢	50

第一章 绪论

1.1 引言

在当前绿水青山就是金山银山的可持续发展战略下，以及当前的时代背景下，人类如何与大自然的和谐发展问题日益突出，尤其是新冠肺炎自 2019 年爆发以来的近几年，此问题已经成为许多相关领域工作者与科研者以及许多大型主流媒体争相研究以及讨论的重要的、热门的问题。在我国可持续发展战略下，能源的可持续发展占据着可持续发展战略的重要组成部分。^[15-17]虽然近些年来我国在能源可持续发展的领域中取得了不俗的成就，然而在经济快速发展的今天，经济的快速发展与生态环境间的破坏还是有着不小的挑战，对于环境的保护道路，我们仍然是任重而道远。^[18-20]因此我们在可持续发展能源方面投入了巨大的精力，目的之一就是降低以传统的石油以及煤炭等为代表的化石能源的消耗，减少因为使用传统化石能源而带来的环境污染问题。以此为基点，全面推动全国的能源结构产业化的升级以及改造。因此推动可持续能源的发展是改善人类与大自然之间和谐相处的重要以及有效的途径。^[21-23]

可持续发展能源中就包括有可再生能源，其中可再生能源又包括了太阳能、风能、水能、地热能等等。迄今为止，我们对可再生能源的利用大部分都是以发电，而这其中，对于太阳能光伏发电领域的关注又是重中之重，光伏发电领域的发展以及需求态势又是最为积极的也是最有潜力的。^[24-27]截止至 2023 年 9 月份，我国的光伏产业的光伏发电机装机总量位居世界第一，光伏发电量常年位居世界各国前列，近两年来新增的光伏发电机机总量仍然位居世界首位。就以上而言，我国俨然已经成为世界光伏产业的引领者之一。^[28-31]

可再生能源的利用或许在短时间内并不能将传统的以石油、天然气和煤炭为代表的化石能源完全取代，但是随着时代的发展以及对可再生能源利用技术的研究，可再生能源必定会在工艺上、成本上以及生产规模上有着进一步的成熟发

展。可再生能源尤其是光伏发电领域的这种发展有可能会对现有的能源格局产生较大的影响，这一点在新能源汽车的发展上已经得到了印证。太阳能光伏发电的充分以及大规模利用对于全世界人民来说都是一件非常值得期待的事情。^[32-34]对于现阶段的我国来说，加强对于光伏发电领域的相关研究以及推动光伏产业的产学研结合是重中之重，同时也是提高我国能源结构升级的重要组成部分。提高我国在光伏领域的自主研发能力，这对应对未来有可能产生的能源危机有着重要的意义。同时，这对于实现中华民族的伟大复兴而言也有着重要的影响。

1.2 钙钛矿太阳能电池

钙钛矿太阳能电池是以钙钛矿型的有机-无机金属卤化物以及无机金属卤化物半导体作为器件中的核心吸光层来制备的，其分类属于第三代太阳能电池，也被称为新概念的太阳能电池。^[35-37]相较于前两代的晶硅太阳能电池以及非晶硅薄膜电池来说，第三代新兴的太阳能电池在功率转换方面有着极大的进步，尤其是钙钛矿太阳能电池，其具有的带隙可调、较强的光吸收、制备简便、低成本等等一系列优点已经成为新一代光伏产业的引领者。^[38, 39]现在有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池的认证效率已经达到了 26%，^[40]这完全可以与传统的硅基太阳能电池相媲美。其在短短数年之间就已经从效率仅有 3.8% 迅速提高到可以与硅基太阳能电池相媲美的优异效率，发展势头令人惊叹，发展前景一片大好。^[41, 42]作为未来新能源领域的重大技术变革，我国也在钙钛矿太阳能电池方面取得了不俗的成绩，2017 年，我国的纤纳光电以认证效率 15.2% 的优异成绩打破了此前由日本长期保持的钙钛矿组件的世界纪录，并在此一年中三破世界纪录，展现出了中国科学家在钙钛矿领域的技术领先优势。在 2023 年 4 月份，纤纳光电又成为世界第一家同时获得国内外双认证和钙钛矿电站实证检测的机构。这也证明钙钛矿太阳能电池在我国的发展势头正盛。

1.2.1 钙钛矿的晶体结构以及分类

钙钛矿材料的晶体一般为 ABX_3 的结构，^[43]A 为大半径的一价阳离子（例如 MA^+ 、 FA^+ 、 Cs^+ 等），B 为小半径的二价阳离子，处于此位的阳离子大多是金属阳离子（例

如 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 等), X 为卤素阴离子 (例如 I^- 、 Cl^- 、 Br^- 等)。^[44-46]在上面所述的 ABX_3 结构中,处于 B 位的二价金属阳离子会和处在 X 位的一价阴离子组合成为一个扩展的 BX_6 八面体的三维结构,而处于 A 位的一价阳离子都会在二价阳离子和一价阴离子形成的 B-X 立方体空间骨架之中。从配位多面体的角度来说,在钙钛矿晶体结构之中 A 离子处于立方晶胞的中心位置,其又被 12 个 X 阴离子包围起来,从而形成配位立方八面体结构, B 离子会在立方晶胞的角顶位置,它会被 6 个 X 阴离子包围形成配位八面体结构, A 离子和 B 离子的配位数分别是 12 和 6。^[47, 48] (如图 1.1 所示)

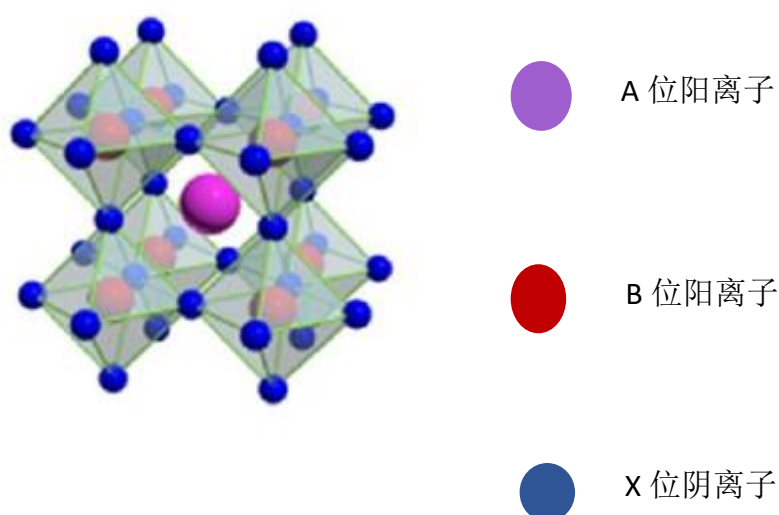


图 1.1 钙钛矿 ABX_3 晶体结构示意图

我们探究钙钛矿晶体的稳定性一般会用容忍因子 t 来表示 (公式 1-1)

$$t = \frac{\sqrt{2}(R_B + R_X)}{R_A + R_X} \quad (1-1)$$

在公式 (1-1) 中, R_A 、 R_B 以及 R_X 分别表示钙钛矿晶体中位于 A 、 B 和 X 位的离子半径大小,。容忍因子 t 则是用来判断钙钛矿晶体中,晶体结构稳定性的重要依据。研究表明,当 $0.9 \leq t \leq 1$ 的时候,所得到的钙钛矿晶体是立方结构;当 0.8

$\leq t \leq 0.9$ 的时候，钙钛矿的 B 和 X 配位体会发生倾斜，这会使得钙钛矿晶格结构发生扭曲；当 $t > 1$ 和 $t < 0.8$ 的时候，分别表示的是处于 A 位的阳离子半径过大和半径过小，这会使得整体的 ABX_3 结构形成不了钙钛矿结构。这也就说明处于 A 位的阳离子必须要有一个特定的半径范围才可以与其他离子形成钙钛矿结构。

[49, 50]

1.2.2 钙钛矿太阳能电池的结构以及表征

钙钛矿太阳能电池由透明导电氧化物（例如 FTO、ITO 等）作为导电基底做前电极、电子传输层、钙钛矿吸光层、空穴传输层、金属以及碳作为背电极的结构组成。在此基础上又有着常规的 n-i-p 结构（如图 1.2 所示）以及倒置的 p-i-n 结构，^[51-53]常规的 n-i-p 结构的电子传输层在 FTO 导电基底的上面，就如图 1.2 所示，倒置的 p-i-n 结构则是常规 n-i-p 型结构的空穴传输层与电子传输层位置相互调换，使得空穴传输层位于 FTO 导电基底上面。对于钙钛矿太阳能电池各个结构的组成一般是这样的：透明导电基底大多使用 FTO 以及 ITO，FTO 的主要成分是掺氟二氧化锡，而 ITO 的主要成分则是氧化铟锡。这两种材料无论是从透光性、带隙宽度还是导电率方面，都非常契合钙钛矿太阳能电池器件所需要的条件。电子传输层所使用的材料有 TiO_2 、 SnO_2 、 ZnO 以及 PCBM 等等，电子传输层的主要

作用是运送钙钛矿吸光层产生的光生电子，使得光生电子可以到达底层的前电极。

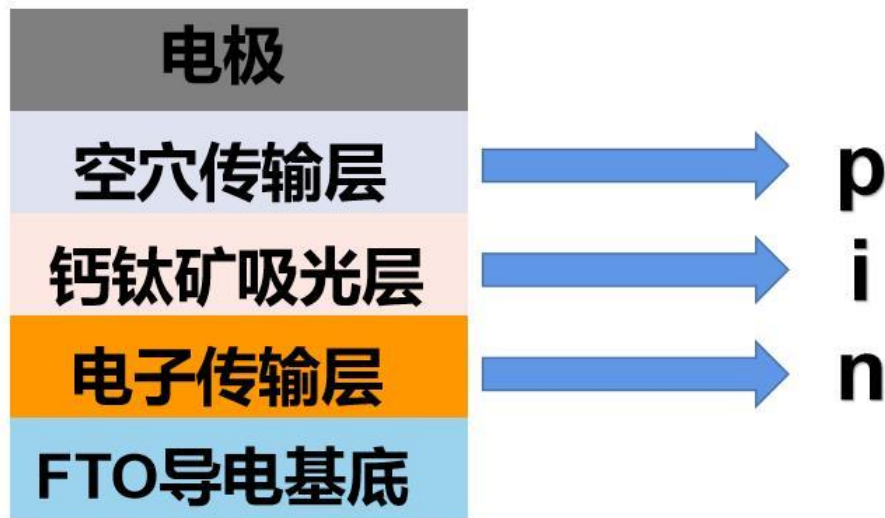


图 1.2 钙钛矿太阳能电池结构示意图

^[54]钙钛矿吸光层种类较为繁多，有以 MA、FA 基团为代表的有机钙钛矿，也有以 Cs 基为代表的无机钙钛矿，两者各有各的优点。空穴传输层使用材料有 Spiro-OMeTAD、WO₃ 等等，空穴传输层主要是提取钙钛矿吸光层产生的光生电子空穴对中的空穴，使得其可以到达背电极。背电极有以金、银为代表的金属电极，还有碳电极。整个器件在工作时会生成一个闭合的回路，以达到产生电流的作用。

电子传输层又可以分为两部分，分别是致密层和介孔层，当电子传输层有介孔层时称为介孔结构，无介孔层时成为平面结构。平面结构以传统硅基太阳能电池为代表，而介孔结构的代表则是染料敏化太阳能电池以及钙钛矿太阳能电池。^[55]介孔层一般使用氧化物纳米颗粒来合成。^[56]就钙钛矿太阳能电池来说，介孔结构的太阳能电池有着更大的优势，其会使得钙钛矿吸光层与介孔层的氧化物纳米颗粒充分接触，增大钙钛矿吸光层和电子传输层的接触面积，增强电子传输层萃取光生电子的效率。使得器件最终的性能相较于平面结构的钙钛矿太阳能电池有着不小的提升。

表征钙钛矿太阳能电池性能的各方面数据，首先要看其光电转换效率（PCE）。

PCE 由 J-V 曲线获得（图 1.3 为钙钛矿太阳能电池的 J-V 曲线示意图），既在一个标准太阳光的照射下（AM 为 1.5）所测得的电流密度-电压曲线。

$$PCE = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}} \quad (1-2)$$

$$FF = \frac{P_{max}}{J_{sc} \times V_{oc}} \quad (1-3)$$

其中 J_{sc} 为短路电流密度， V_{oc} 为开路电压，FF 为填充因子， P_{in} 为入射光总功率， P_{max} 为最大功率点处功率。以上几个数据的关系如公式（1-2）以及（1-3）所示。 J_{sc} 是短路电流与钙钛矿太阳能电池有效面积的比值，可以用来解释整个光电器件中的光电损耗，也与电池材料本身的带隙宽度密切相关，要想获得高效率的太阳能电池，高的 J_{sc} 是重要的参数。 V_{oc} 会受到器件中各个功能层能带排列的影响。FF 填充因子也会在一定程度上反应器件性能的好坏，其会受到光生电子-空穴对复合以及电子能量损失的影响。钙钛矿薄膜的成膜质量也是影响最终器件性能的重要参数，我们使用扫描电子显微镜来观测其形貌，钙钛矿颗粒的大小、均匀程度以及光滑程度均可以由扫描电子显微镜直观地看出。[57-59]除此之外，光生电子-空穴对的复合也是影响器件性能的关键因素，我们使用光致发光光谱（photoluminescence Spectroscopy，简称 PL）来表征，这可以很好的知道钙钛矿薄膜的缺陷态密度。

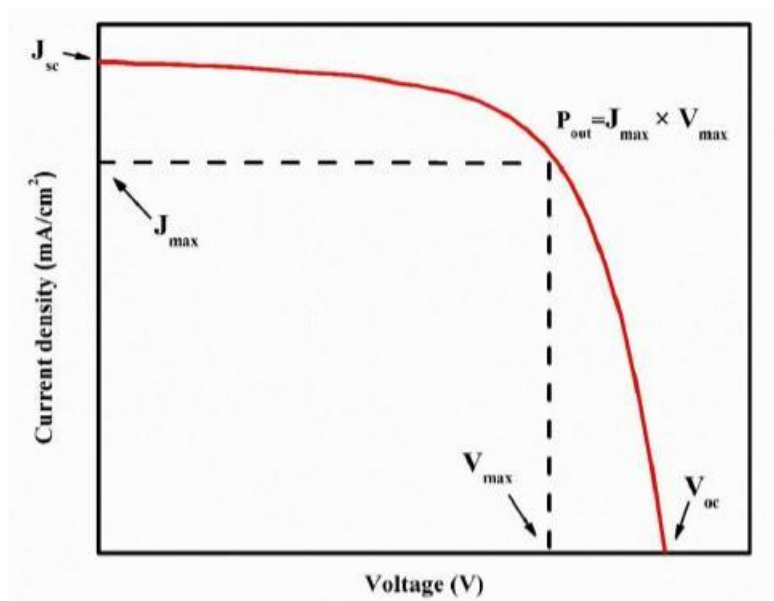


图 1.3 钙钛矿太阳能电池的 J-V 曲线示意图

1.2.3 全无机 CsPbBr_3 钙钛矿太阳能电池

相较于有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池来说，铯基全无机的 CsPbBr_3 钙钛矿太阳能电池有着更高的对湿、热、光的耐性。全无机 CsPbBr_3 钙钛矿有着三种稳定相，分别是立方相、四方相以及斜方相，三种稳定相又称为 α 相、 β 相以及 γ 相（图 1.4 所示）。 CsPbBr_3 钙钛矿在不同的温度下会产生相应的相转变，一般情况下，在室温时其表现出稳定的 γ 相， γ 相外观上表现为亮黄色；在 88°C 的时候， γ 相会转变为 β 相， β 相在外观上表现出暗黄色；当温度继续升高至 130°C 时，暗黄色的 β 相会转变成 α 相， α 相在外观上表现为黄橙色，当温度继续升高，直到 580°C 时， CsPbBr_3 钙钛矿仍然可以保持在黄橙色的 α 相而不会产生分解等变化。当在高温下冷却，直至温度达到室温的情况下，其会由 α 相重新转变为 γ 相，并且不会出现结构混乱的情况。^[60-63] CsPbBr_3 钙钛矿的这种对高温的高耐性，使得用其作为钙钛矿太阳能电池的吸光层会有着非常高的相稳定性。 CsPbBr_3 钙钛矿除了有着高的相稳定性还有高的导带位置，因此其还可以通过控制以及调节钙钛矿晶体的生长来实现 CsPbBr_3 钙钛矿薄膜的无缺陷状态。减少钙钛矿薄膜的缺陷态是提高整个光伏器件开路电压的重要手段，高的开路电压对于整个的钙钛矿光伏器件效率的提高来说是及其有利的。虽说 CsPbBr_3 钙钛矿太阳能电池在稳定性方面有着不小的优点，但是其缺点也是不可忽视的， CsPbBr_3 钙钛矿的带隙为 2.3eV ，使用其作为钙钛矿太阳能电池的吸光层的话会导致整个器件的短路电流密度相对较低，^[64] 要想制作高效率的串联太阳能电池的话，高的短路电流密度又是不可缺少的，因此用 CsPbBr_3 钙钛矿来制作串联太阳能电池的话并不是最佳的选择对象。即便其在效率方面可能不比有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池，因其突出的稳定性，在钙钛矿太阳能电池方面其仍然有着不可忽视的地位。^[65]

CsPbBr_3 钙钛矿的制备工艺较为简单，大多数使用两步法进行制备，但是也可以使用一步法进行制备。使用两步法在制备过程中，由于 PbBr_2 在 DMF 溶液中的溶解度和 CsBr 在甲醇溶液中的溶解度差异较大，这就会导致形成的钙钛矿薄膜形貌较差，厚度也达不到预期的效果，覆盖率也会比较低，这会使得钙钛矿吸

光层的表面产生大量的缺陷，导致非辐射复合严重，光吸收范围以及光吸收能力大幅度降低，致使最终器件的效率以及其他方面的能力都会不理想。使用一步法制备 CsPbBr_3 钙钛矿时，由于反应时间的不好掌控，以及钙钛矿前驱体在有机溶

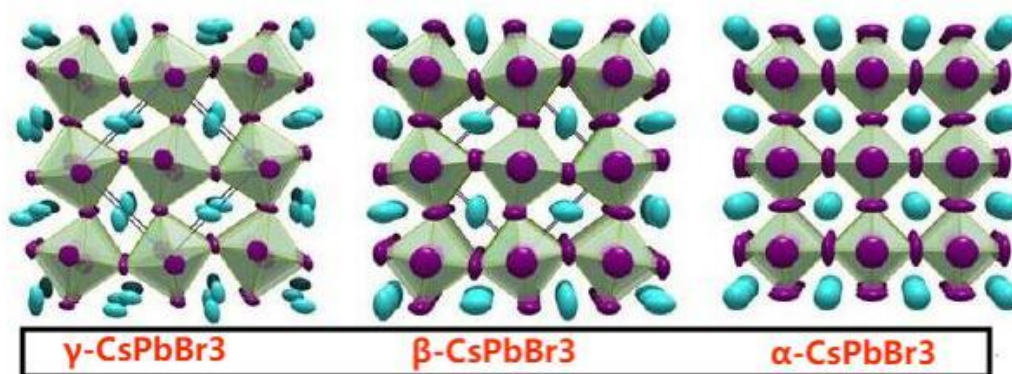


图 1.4 CsPbBr_3 钙钛矿的不同晶体结构示意图

液中溶解度有着太大的差异，仍然会产生使用两步法进行制备时的一系列不理想的情况。^[66-68]但是相对两步法来说，一步法可以更容易的控制反应的进行，这是一步法相较于两步法来说的优势。同时对于整个 CsPbBr_3 钙钛矿太阳能电池的电子传输层来说， CsPbBr_3 钙钛矿对大多数的电子传输层材料有着很强的耐性，电子传输层材料不会对钙钛矿层本身造成影响， CsPbBr_3 钙钛矿大多数情况下不会因为与电子传输层的接触而产生分解以及相变等行为（常见的电子传输层材料例如： TiO_2 、 NiO 、 WO_3 等）。但是钙钛矿太阳能器件中常用的空穴传输层材料 Spiro-MeOTAD 有机分子会对 CsPbBr_3 钙钛矿产生一定的影响，其会使 CsPbBr_3 钙钛矿产生分解，这会对整个光伏器件造成伤害，致使整个器件的效率以及稳定性都会降低。因此很多研究者会在制备 CsPbBr_3 钙钛矿太阳能电池的时候选择无空穴传输层的结构，既 FTO/电子传输层/ CsPbBr_3 层/背电极的结构。背电极有着金属背电极以及碳电极等多种选择，对于 CsPbBr_3 钙钛矿光吸收层来说，由于金电极较于昂贵，制作成本较高，这制约了其商业化的步伐。银电极虽说成本较为低廉，但是对于 CsPbBr_3 钙钛矿来说又并不是最好的背电极选择，由于使用无空穴传输层的结构，这会导致银电极会直接与钙钛矿吸光层进行接触，这时候其就会渗透进钙钛矿层，从而导致钙钛矿层的分解，导致最终器件的各方面能力均发生

降低，这是我們不愿意看到的。^[69-71]相较于贵金属背电极，在 CsPbBr₃ 钙钛矿太阳能电池中，使用碳电极似乎是更好的选择，其成本低，又有着与钙钛矿层 VBM 相匹配的功函数，不会对钙钛矿层产生影响，有着更高的稳定性。碳电极的功函数为 -5.0 eV，这有效的保证了 CsPbBr₃ 吸光层所产生的空穴提取以及传输收集。Liang 等人在使用碳作为背电极的无空穴传输层结构所制备的 CsPbBr₃ 钙钛矿太阳能电池得到了 6.7% 的光电转换效率，其稳定性更是优异，在无封装以及相对湿度为 90% 的空气环境中，将制备的光伏器件放置 2640 小时的时候，整个光伏器件的光电转换效率几乎没有发生减退，这足以证明其优异的性能以及商用化的应用前景。^[72, 73]迄今为止，使用 CsPbBr₃ 钙钛矿作为吸光层的太阳能电池最佳的效率已经达到了 10.91%，而且还在不断提高。^[74]

1.3 全无机 CsPbBr₃ 钙钛矿太阳能电池的制备以及离子掺杂策略

1.3.1 旋涂法制备的 CsPbBr₃ 钙钛矿薄膜

无论是有机-无机杂化钙钛矿薄膜还是纯无机的钙钛矿薄膜，他们都有着易于制备加工的优点，制备方法又有一步法（又称一步旋涂法）和两步法（两步旋涂法）两种。这两种制备方法最大的区别就是钙钛矿晶体是同时生长还是顺序生长。^[74-76]一般来说一步法都是同时生长，其就是将含有钙钛矿前驱物的混合均匀溶液通过一定的技术手段直接生成钙钛矿薄膜或者是通过将混合的均匀物以汽蒸的方式覆盖在底板上生成钙钛矿薄膜，而两步法所代表的顺序沉积则是按照不同的次序将各种的钙钛矿前驱体依次进行沉积、反应，最终使得这些前驱体合成相应的钙钛矿薄膜。^[77-79]对于 CsPbBr₃ 钙钛矿薄膜来说，两步法有着比一步法更有利的条件，这是因为 CsPbBr₃ 钙钛矿的两种前驱体溶解度差异太大，使用一步法会导致最终生成的钙钛矿薄膜达不到我们理想的状态，因此对于 CsPbBr₃ 钙钛矿薄膜的制备我们采用两步法进行。使用两步法旋涂制备 CsPbBr₃ 钙钛矿还有一个重要的条件，那就是退火，退火的目的大致有以下几个：I 可以最大限度的去

除残留在钙钛矿薄膜中的溶剂，最大限度的保证成品薄膜中没有前驱物的残留，防止溶剂以及前驱物残留对薄膜产生不利影响；II 适当的退火温度可以更好的配合钙钛矿晶粒的生长以及成核，大量实验证明 CsPbBr_3 钙钛矿的退火温度最好在 250°C 为最佳，^[80-82]此温度下可以使得钙钛矿薄膜最大程度的进行生长和结晶成核，；III 还可以使得钙钛矿晶粒粗化，增加薄膜的覆盖率以及减少晶界之间的间隙。^[83]

1.3.2 基于 CsPbBr_3 钙钛矿薄膜的离子掺杂

对于 CsPbBr_3 钙钛矿的离子掺杂来说，无论是基于其中的 Cs、Pb、Br 某一位亦或是其中的两位或者三位，其根本的目的是改善最终钙钛矿太阳能电池的性能，提高功率转换效率以及稳定性。^[84-88]大量研究已经证实了离子掺杂是提高钙钛矿太阳能电池性能的有效方法之一。^[89-91]对于 CsPbBr_3 钙钛矿来说， Cl^- 的离子半径比 Br^- 的离子半径要小，其不仅可以更好的渗透到底层反应，还在一定程度上影响 CsPbBr_3 钙钛矿薄膜的晶体结构，可以促进 CsPbBr_3 钙钛矿向着立方晶系去改变，这是我们很乐意看到的情形。除此之外， Cl^- 还可以促进薄膜的生长，适量的 Cl^- 添加可以达到增大薄膜覆盖率以及增大钙钛矿颗粒均匀程度的目的。

1.4 选题意义以及主要研究内容

近年来，大量研究人员在提高钙钛矿太阳能电池的性能以及稳定性方面取得了不小的进步，但是距离商业化还有着不小的距离，^[92-95]其中很大一部分原因是其稳定性以及毒性所造成的，因此有着更高耐性以及稳定性的全无机钙钛矿太阳能电池逐渐走进了大众视野，成为研究的热门。本文从 Cl^- 掺杂以及使用水作为溶剂去制备 CsPbBr_3 钙钛矿太阳能电池，达到了提高其效率以及降低了其毒性对人体的伤害的目的。具体研究内容如下：

(1) 我们提出在 PbBr_2 和 CsBr 反应的第一步中引入 CsCl 来增强 CsPbBr_3 钙钛矿反应的程度。引入 Cl^- 器件最好的效率达到了 7.33%，而没有经过 CsCl 处理的器件效率仅为 2.98%，引入 Cl^- 离子的相较于没有引入 Cl^- 离子的 CsPbBr_3 钙钛矿薄膜的质量也有相应的提升，并且在引入 Cl^- 离子的最好的器件中， CsPbBr_3 钙钛

矿薄膜中没有杂相 CsPb_2Br_5 的产生。

(2) 由于 CsPbBr_3 钙钛矿前驱体的特殊物理性质，使用水作为溶剂来制备 CsPbBr_3 薄膜是可行的，这极大的解决了使用甲醇作为溶剂所带来的溶解度差异问题以及有机物残留带来的环境问题。在我们尝试使用水作为溶剂制备的 CsPbBr_3 钙钛矿太阳能电池得到了最高 5.11% 的效率以及不错的各方面性能。这打破了一直以来水对钙钛矿器件的禁锢，在钙钛矿器件制备过程中降低对环境的影响以及降低毒性对人体的影响提供了理论基础。

第二章 实验材料以及所需仪器设备

2.1 制备所需要的材料

试剂名称	化学分子式	规格型号	生产厂家
碳浆料		方阻 $<50\ \Omega$	辽宁优选科技有限公司
TiO ₂ 浆料		18-NRT	西安浴日光能科技有限公司
溴化铯	CsBr	99.9%	西安浴日光能科技有限公司
溴化铅	PbBr ₂	99.9%	西安浴日光能科技有限公司
氯化铯	CsCl	99.99% metals basis	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
甲醇	CH ₃ OH	色谱级	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
N,N-二甲基甲酰胺	C ₃ H ₇ NO	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
导电玻璃	FTO	1.5cm \times 1.5cm、7 Ω /sq	营口奥匹维特新能源科技有限公司
去离子水	H ₂ O	超纯	实验室自制
丙酮	CH ₃ COCH ₃	分析纯	西陇科学
异丙醇	(CH ₃) ₂ CHOH	分析纯	天津市富宇精细化工有限公司
盐酸	HCl	分析纯	西陇科学
无水乙醇	CH ₃ CH ₂ OH	分析纯	天津市富宇精细化工有限公司
双(乙酰丙酮基)二异丙基钛酸酯	C ₁₆ H ₂₈ O ₆ Ti	色谱级	上海阿拉丁生化科技股份有限公司

2.2 制备所需要的仪器

仪器名称	仪器型号	生产厂家
恒温加热磁力搅拌器	DF-101S	上海力辰科技有限公司
智能静音超声波清洗机	XM-5200UVF	小美超声仪器（昆山）有限公司
精密天平	FA1004E	常州市幸运电子设备有限公司
三重纯水蒸馏器	SZ-97	上海亚荣仪器厂
马弗炉	SX2-10	沈阳节能电炉厂
电热真空干燥箱	ZKF035	上海实验仪器厂有限公司
旋涂仪	KW-4A	中国科学院微电子研究所
智能恒温加热台	BY2020	东莞市邦远电子有限公司
紫外可见近红外光谱仪	UV-3150	岛津（中国）集团
电化学工作站	CHI660E	上海辰华仪器有限公司

2.3 制备所需要的测试手段

2.3.1 X 射线衍射（XRD）

XRD 是表征钙钛矿薄膜的基础手段之一，X 射线通过不同的角度去照射在钙钛矿薄膜的表面，分析其衍射图谱即可获得所制备钙钛矿晶体的化学组成和晶体结构，对钙钛矿的成膜质量也有很直观的体现。（XRD，Cu K α radiation， λ =

1.5418 Å, Rigaku D/max2500)

2.3.2 扫描电子显微镜 (SEM)

扫描电子显微镜是利用二次成像的基础原理, 通过一个非常窄的高能电子束来对所制得的样品进行扫描, 再通过收集从所制得的样品表面逃逸出来的二次电子来达到生成其表面形貌的目的。SEM 可以直观的看出钙钛矿薄膜的成膜质量以及覆盖率的信息, 对制备高质量的薄膜有着非常重要的意义。(SEM, MAGELLAN 400, FEI)

2.3.3 紫外可见吸收光谱 (UV-vis)

使用紫外和可见光对钙钛矿薄膜进行照射, 薄膜中的价电子就会在其照射下产生高能跃迁, 进而产生吸收光谱, 收集这些吸收光谱可以得到样品在各个波段的吸收峰, 分析其峰的位置以及强度能够知道钙钛矿薄膜的光吸收能力以及光吸收的范围 (岛津, UV-3150)

2.3.4 光致发光光谱 (PL)

PL 是分析钙钛矿薄膜最基本的光学手段之一, PL 的峰值以及强度可以分析出钙钛矿薄膜的吸收红移以及蓝移还有薄膜的载流子复合以及传输情况。其是判断钙钛矿薄膜质量好坏与否的重要依据。(PL, Ramascope System 1000, $\lambda_{\text{ex}}=473$ nm)

2.3.5 X 射线光电子能谱 (XPS)

XPS 是通过向钙钛矿薄膜的上表面发射 X 射线来测量其光电子的动能的测试手段, 其可以非常清晰的看出钙钛矿薄膜中的元素有哪些以及含量的多少。通过分析 XPS 图谱还可以知道薄膜内部的分子结构信息, 对钙钛矿薄膜的精确分析有着重要的意义。(XPS, ESCALAB 250Xi, Thermo Scientific)

2.3.6 J-V 曲线测试

J-V 测试是钙钛矿太阳能电池性能测量最重要的测试手段, 其是在模拟一个标准太阳光照射下钙钛矿太阳能电池所产生的电流以及电压, 通过数字源表来收集以及通过计算机来生成 J-V 曲线的方法。通过 J-V 曲线我们可以知道钙钛矿太

太阳能电池的效率以及填充因子等重要的核心参数。（太阳光模拟系统，KEITHLEY 2400 源表）

2.3.7 外量子效率测试（EQE）

EQE 测试是指通过单色仪产生不同波长的光子照射到钙钛矿太阳能电池上，通过收集其产生的电学信号通过锁相放大器和计算机系统生成 EQE 图谱的测试手段。EQE 可以直观的展示出整个钙钛矿太阳能电池系统的外量子效率，是判断钙钛矿太阳能电池性能的有效手段之一。（EQE 测试系统）

2.3.8 电化学阻抗谱（EIS）

EIS 是表征钙钛矿太阳能电池内部电阻以及分析电极过程动力学和载流子扩散的有效手段。其通过电化学系统给钙钛矿太阳能电池添加一个频率不同的小振幅电势波，收集正弦波频率的变化而得到的图谱。（电化学工作站，CHI660E）

第三章 甲醇基 CsCl 掺杂使得 CsPbBr₃ 薄膜埋界面优先结晶的研究

3.1 引言

尽管有机-无机杂化卤化物钙钛矿太阳能电池有着较高的效率，然而其在稳定性方面仍然面临着较大的挑战。^[96-99]相较于有机-无机钙钛矿太阳能电池来说，铯基的 CsPbBr₃ 钙钛矿太阳能电池在稳定性方面有着优异的表现，但是其在效率方面就显得不是那么突出，造成其效率低的问题，很大程度上取决于 CsPbBr₃ 薄膜的成膜质量。^[100-102]为了制备出结晶度较好，覆盖面积大以及钙钛矿颗粒大小均匀和表面光滑的 CsPbBr₃ 薄膜，我们提出了将不同浓度的 CsCl 引入 PbBr₂ 和 CsBr 反应的第一步中，为后续的反应提供良好的反应基础。我们选用两步法进行 CsPbBr₃ 薄膜的制备，在薄膜的制备过程中由于 PbBr₂ 在有机溶剂 DMF 中的溶解度为 1M，然而 CsBr 在甲醇中的溶解度最大为 0.07M，^[103, 104]两者之间的溶解度差异差着两个数量级，并且 PbBr₂ 在 TiO₂ 上的分布又是非常紧密的，这就会使得 CsBr 并不是那么容易的渗透到 PbBr₂ 底层进行反应。况且 PbBr₂ 和 CsBr 反应的第一步是在常温下进行，而后续的反应均是在 250℃ 的情况下进行，高的温度会促进反应的进行，但是常温下其由于溶解度的差异以及 PbBr₂ 在 TiO₂ 上紧密分布的原因，会使得制备薄膜时产生反应不完全的情况。并且，由于在制备 CsPbBr₃ 薄膜时，CsBr 需要旋涂 5 次才可以得到我们所需要的薄膜，^[105-107]因此 PbBr₂ 和 CsBr 反应的第一步就显得尤为重要。第一步反应不完全会致使退火后产生 PbBr₂ 残留，从根本上来讲是 Pb²⁺ 残留，后续的反应在富有 Pb²⁺ 的情况下进行，这会使最终产物产生 CsPb₂Br₅ 的杂相，在 CsPbBr₃ 薄膜中产生 CsPb₂Br₅ 杂相是我们不希望看到的，这会使整个光电器件的性能降低。

为解决以上遇到的问题，我们提出在 PbBr₂ 和 CsBr 反应的第一步中引入 CsCl 来增强其反应的程度。由于 Cl⁻ 有着比 Br⁻ 更小的离子半径，这会使得 Cl⁻ 会更容易

渗透到紧密的 PbBr₂ 薄膜底层进行反应，其在渗透到底层的过程中会开辟出离子通道，使得 CsBr 会更容易的与 PbBr₂ 进行反应，从而达到增强其反应完全程度的目的，为后续的四次反应提供良好的反应基础。再者就是，Cl⁻的引入会使整个钙钛矿器件的效率以及稳定性均有所提高。经过 Cl⁻的引入，器件最好的效率达到了 7.33%，而没有经过 CsCl 处理的器件效率仅为 2.98%，并且经过处理的最好的器件在空气中放置 30 天后仍然保持了原始器件效率的 98.57%，稳定性非常可观。

3.2 CsPbBr₃ 钙钛矿太阳能电池的制备

3.2.1 FTO 导电玻璃的处理

首先将经过激光刻蚀过的 FTO 导电玻璃分割成 15mm×15mm 见方的小块，然后依次使用洗涤剂、去离子水、丙酮、异丙醇、无水乙醇进行超声清洗，清洗时间均为 15 分钟。清洗完成以后将清洗好的 FTO 导电玻璃置入干燥箱进行干燥，等到完全干燥以后，将 FTO 在干燥箱中拿出，并且进行紫外臭氧处理 15 分钟。

3.2.3 致密层 TiO₂ (c-TiO₂) 的制备

将双（乙酰丙酮基）二异丙基钛酸酯（75%，异丙醇）溶解在 1ml 的正丁醇中，并且充分搅拌，制备成浓度为 0.15M 的 c-TiO₂ 前驱溶液。将后将 60 μL 的 c-TiO₂ 前驱溶液在 FTO 导电玻璃上进行旋涂，旋涂的条件为 5000 rpm，旋涂 30 s。然后将旋涂完毕的 FTO 放到温度为 125℃ 的加热板上加热 5 min。上述过程重复三次。待样品降至室温，再将 FTO 导电玻璃放入马弗炉中进行退火，退火的条件为 500℃ 退火 30min。再待样品降至室温后，即可获得 FTO/c-TiO₂ 薄膜。

3.2.3 介孔层 TiO₂ (m-TiO₂) 的制备

将 m-TiO₂ 浆料使用无水乙醇进行分散稀释，浆料和无水乙醇的质量比为 1:8，并且充分搅拌，使得 m-TiO₂ 浆料充分分散在无水乙醇中，制成 m-TiO₂ 前驱溶液。将 60 μL 的 m-TiO₂ 前驱溶液旋涂在 FTO/c-TiO₂ 基板上，旋涂条件为 3000rpm, 30s，随后将基板放置到 125℃ 的加热板上加热 5min 进行干燥，待到基板温度降至室温，将其放置到马弗炉里面进行退火，退火条件为 550℃ 退火 30min，等到基板

温度降至室温，将基板取出便可获得 FTO/c-TiO₂/m-TiO₂ 薄膜。

3.2.4 CsPbBr₃ 薄膜以及 CsCl 掺杂的 CsPbBr₃ 薄膜的制备

以下所有操作均是在通风厨中进行，并没有人为的进行环境温度湿度以及空气流速等控制。用 1ml 的 DMF 溶液将 0.367g 的 PbBr₂ 在 90℃ 的条件下充分加热搅拌，直至将 PbBr₂ 完全溶解，制得 PbBr₂ 的前驱溶液。将 15mg 的 CsBr 溶解在 1ml 甲醇溶液中，制得 0.07M 的 CsBr 前驱溶液，并在 CsBr 的前驱溶液中分别加入相较于 CsBr 浓度分别为 2%、4%、6%、8% 的 CsCl (质量分别为 0.3mg、0.6mg、0.9mg 以及 1.2mg)，在室温下充分搅拌，直至 CsBr 和 CsCl 完全溶解。60 μL 的 PbBr₂ 前驱溶液以 2000 rpm 旋转涂覆在 m-TiO₂ 上 30 s，然后在 90℃ 的加热板上加热 30 min。当底物降至室温后，将 60 μL 含有 CsCl 浓度为 0%、2%、4%、6% 和 8% 的 CsBr 前驱溶液继续旋涂。旋涂条件为 5000rpm，旋涂 30 秒。在这一步骤之后，将它放置在一个 250℃ 的加热板上加热 5 min。然后，将 CsBr (15 mg/ml) 的甲醇溶液以 5000 rpm 旋转涂在上述衬底物上 30 s，250℃ 的加热板上加热 5 min，该步骤重复 4 次。当衬底降至室温时，便可以得到以下材料结构：

FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/CsCl: CsPbBr₃。

3.2.5 碳电极的制备

将碳浆料用刮涂法刮涂在 CsCl: CsPbBr₃ 薄膜上，将刮涂好的基板放置到 120℃ 的烘箱中，烘干 20 分钟，最终得到 FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/CsCl: CsPbBr₃/Carbon 结构的钙钛矿太阳能电池，电池有效面积为 0.09cm²。

3.3 CsCl 掺杂的 CsPbBr₃ 薄膜的表征

如图 3.1 a 展示的是 PbBr₂ 薄膜的正面俯瞰 SEM 图，从图中可以看出，PbBr₂ 薄膜在 m-TiO₂ 层上分布均匀，并且非常紧密，这就为 CsBr 溶液的渗入造成了不小的困难，造成 CsBr 溶液不能够很好的渗透到 PbBr₂ 薄膜的底层去进行反应。后续的图 3.1 b-f 展示的是不含 CsCl 的以及含有 CsCl 浓度分别为 2%、4%、6%、8%

的 CsBr 溶液和 PbBr₂ 薄膜第一次反应退火后得到的扫描电镜图。从图 3.1 b 中我们可以看出, 不含有 CsCl 的薄膜出现了大面积的缺陷, 使得底层的 TiO₂ 层清晰可见, 而随着 CsCl 浓度的逐渐增大 (图 3.1 c-f), 第一次反应退火后产生的缺陷逐渐减少, 相应的裸露 TiO₂ 层也逐渐减少, 直至 CsCl 浓度添加到 6% 时, 薄膜表面缺陷消失, 钙钛矿晶核大小均匀, 表面平整, 也看不到裸露的 TiO₂ 层, 随着 CsCl 浓度继续增加, 8% 的 CsCl 浓度下, 薄膜表面又会出现一些孔洞缺陷, 这是因为过量的 Cl⁻ 占据了本该属于 Br⁻ 的钙钛矿点位, 使得钙钛矿晶核出现变形导致的。其次就是过量的 Cl⁻ 会影响 CsBr 与 PbBr₂ 薄膜的反应, 使得 CsBr 不能全部和 PbBr₂ 发生反应, 从而出现孔洞缺陷。PbBr₂ 和 CsBr 的第一次反应会为后续的四次反应提供基础, 如果第一次反应不完全, 在 250℃ 的退火条件下, 未能完全反应的 PbBr₂ 就会产生分解, 从而留下多余的 Pb²⁺, 使后续的反应均在富有 Pb²⁺ 的情况下进行, 最终导致所需要制备的 CsPbBr₃ 薄膜中出现富 Pb²⁺ 相的 CsPb₂Br₅ 产生。这对整个器件来说是极其不利的。我们通过在 PbBr₂ 和 CsBr 反应的第一步中引入适量的 CsCl, 很好的解决了由于 PbBr₂ 和 CsBr 溶解度差异以及 PbBr₂ 分布原因所带来的反应不完全问题, 为后续的反应提供了良好的基础。

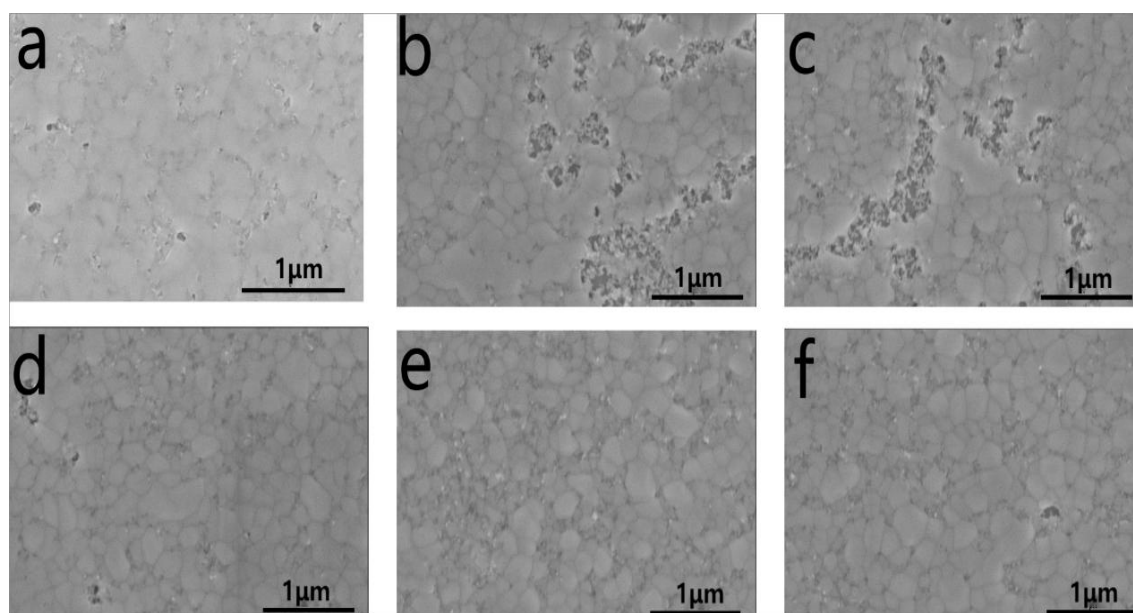


图 3.1 (a) PbBr₂ 薄膜的正面俯瞰 SEM 图 (b-f) PbBr₂ 和 CsBr 第一次反应退火后的 SEM 图像, CsBr 中 CsCl 含量分别为 0%、2%、4%、6%、8%。

如图 3.2 a-e 所示, 其分别是没有添加 CsCl 以及 CsCl 添加浓度分别是 2%、4%、6%、8% 的 CsPbBr₃ 薄膜的扫描电镜俯瞰图。从图中可以看出, 在没有 CsCl 添加的时候, 制备的 CsPbBr₃ 薄膜有着大量的孔洞缺陷, 并且下面的 TiO₂ 衬底清晰可见, 这对整个钙钛矿吸光层来说是非常不理想的, 大量的缺陷会使得器件非辐射复合增加, 光吸收能力大大减弱, 光生载流子的产生能力也会减弱。并且其还会伴随着出现一些形状较为规则的 CsPb₂Br₅ 杂相的产生。随着 CsCl 浓度逐渐增加, 薄膜表面缺陷逐渐减少, 形状规则的 CsPb₂Br₅ 杂相也逐渐消失, 钙钛矿晶粒的大小逐渐趋于均匀, 表面形貌也逐渐趋于平整。当 CsCl 添加的浓度达到 6% 时, 钙钛矿晶粒大小分布均匀, 薄膜覆盖率高, 表面光滑, 且没有了形状规则的 CsPb₂Br₅ 杂相产生 (这会在后续的 XRD 图谱中进行表征)。随着 CsCl 浓度的继续增加, 达到 8% 时, 薄膜表面又会出现孔洞缺陷, 这对器件的性能来说是不利的。图 3.2 中最终 CsPbBr₃ 薄膜的形貌状态与上面的图 3.1 b-f 的钙钛矿晶核状态相互呼应, 也证明了 PbBr₂ 和 CsBr 反应第一步的重要性, 因为其为后续的反应提供了基础。

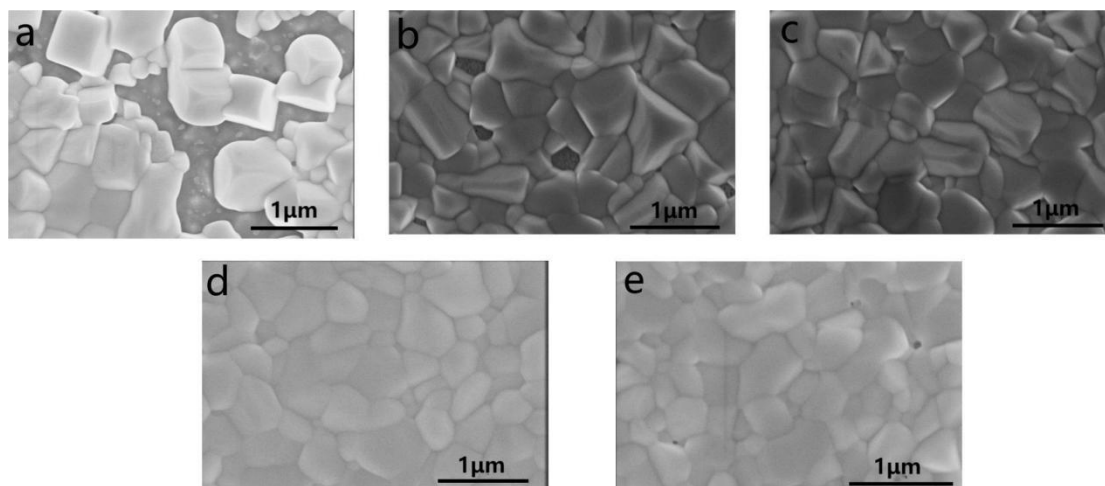


图 3.2 (a-e) 0%、2%、4%、6%、8% CsCl 添加的 CsPbBr₃ 扫描电镜图

为了研究 CsCl 的引入对于 CsPbBr₃ 薄膜的影响，我们对掺杂了不同浓度的 CsCl 制备的 CsPbBr₃ 薄膜进行了 XRD 表征，如图 3.3 所示。从 XRD 图谱中可以看出，CsCl 的引入并没有改变原来钙钛矿的结构，制备的所有钙钛矿薄膜均为立方相的 CsPbBr₃ 薄膜，其在 15.188°、21.588° 以及 30.698° 处均显示出了明显的立方相 CsPbBr₃ 的衍射峰，这分别代表着立方相 CsPbBr₃ 钙钛矿的 (100)、(110) 以及 (200) 晶面。在没有添加 CsCl 的时候，如图 3.3 中紫色曲线所示，其在 11.7° 以及 29.4° 处有着明显的 CsPb₂Br₅ 衍射峰，这两个峰值分别属于 CsPb₂Br₅ 杂质相的 (002) 以及 (213) 晶面，并且杂质相的衍射峰值非常突出。由于受到 CsPb₂Br₅ 杂质相的影响，使得 CsPbBr₃ 钙钛矿的生长受到了阻碍，这就导致了 CsPbBr₃ 位于 15.188° 和 21.588° 处的两个主要特征衍射峰峰值很低，结晶度不好。随着 CsCl 的加入，以及其浓度的增加，直至 CsCl 的浓度达到 6% 时（图 3.3 中绿色曲线），CsPbBr₃ 薄膜中没有了 CsPb₂Br₅ 的衍射峰，并且相较于没有 CsCl 添加的 CsPbBr₃ 薄膜，CsPbBr₃ 钙钛矿位于 15.188° 以及 21.588° 处的两个主要衍射峰峰值增加，结晶度变好，这是我们希望看到的。而在 CsCl 添加浓度为 2% 和 4% 的时候（如图 3.3 蓝色和红色曲线所示）其在 11.7° 以及 29.4° 仍然存在 CsPb₂Br₅ 杂质相的特征衍射峰，但是好的是由于 CsCl 的添加，CsPbBr₃ 钙钛矿在 15.188°

以及 21.588° 处的两个主要特征衍射峰峰值增加, 结晶度提升, 这主要得益于 CsCl 中的 Cl⁻ 的引入, Cl⁻ 的离子半径较小, 可以渗透到底层进行反应, 同时开辟出离子通道, 为 CsBr 与底层的 PbBr₂ 反应更加完全提供良好的条件, 直至 CsCl 浓度提高的 6% 时, CsPb₂Br₅ 衍射峰直接消失。当 CsCl 的浓度继续增加到 8% 时, CsPbBr₃ 钙钛矿的衍射峰峰值并没有较为理想的提高, 相反, 在 29.4° 又出现了 CsPb₂Br₅ 的衍射峰, 但是在 11.7° 并没有出现 CsPb₂Br₅ 特征衍射峰, 这是由于过高的 Cl⁻ 浓度限制了 CsBr 与 PbBr₂ 的结合从而导致的。

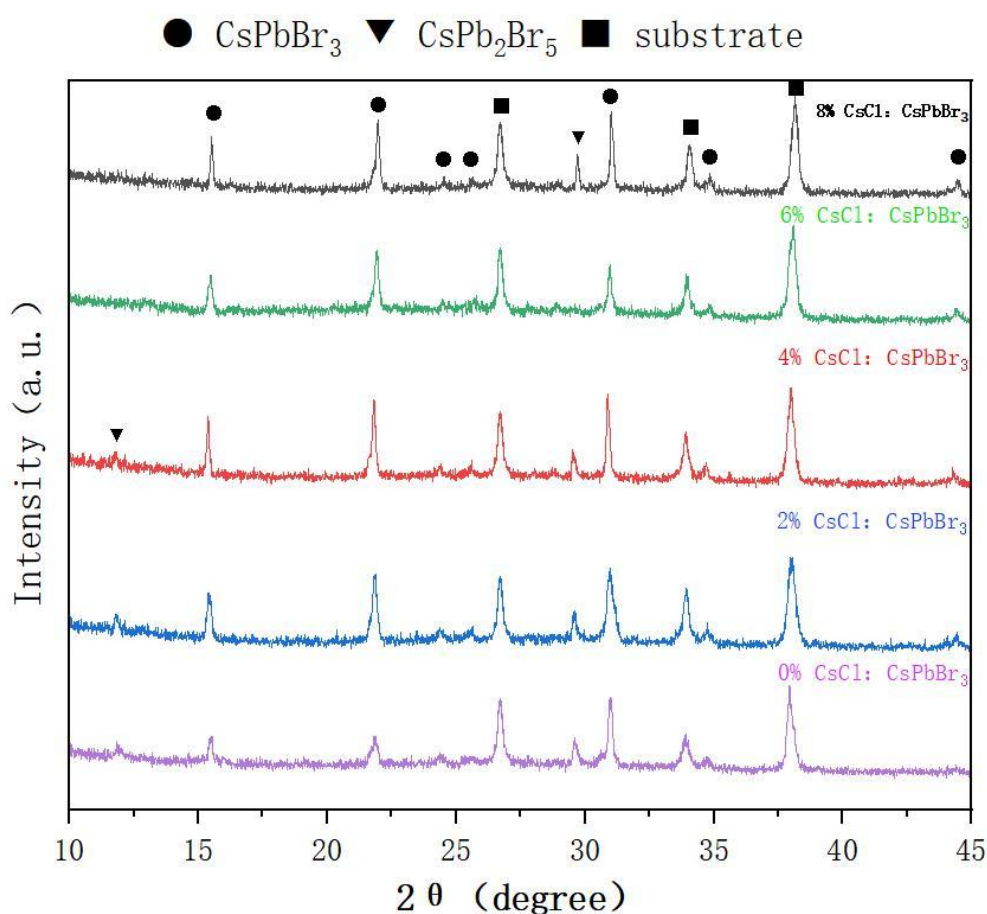


图 3.3 没有掺杂 CsCl 和掺杂了 2%、4%、6%、8% 浓度 CsCl 的 CsPbBr₃ 薄膜 XRD 图谱

为了验证我们确实在 CsPbBr₃ 薄膜中引入了 Cl⁻, 我们做了 XPS 表征图谱。如图 3.4 所示, 图 3.4 中 a-c 分别表示了引入了 Cl⁻ 和未引入 Cl⁻ 的 Cs 3d、Pb 4f 以及

Br 3d 的 XPS 表征图谱。从图中可以看出，引入了 Cl⁻ 的 CsPbBr₃ 薄膜相较于没有引入 Cl⁻ 的薄膜，Cs 3d、Pb 4f 以及 Br 3d 峰位均向着结合能增大的方向进行偏移，结合能的增大使得 CsPbBr₃ 钙钛矿各个离子之间的结合更加紧密，更不容易受到外界影响因素的破坏，^[108]从而达到增强其自身稳定性的效果。其结合能增加的原因主要是由于原本 CsPbBr₃ 中的一小部分 Br⁻ 会被 Cl⁻ 取代，从而形成 Pb-Cl 键。Cl⁻ 的离子半径相对于 Br⁻ 来说较小，这就会使得原本的 Pb-Br 键以及 Cs-Br 键必须要有更强的相互作用才可以维持原本的钙钛矿八面体结构。图 3.4 d 所示为引入了 Cl⁻ 以及没有 Cl⁻ 的 XPS 图谱，可以看出在 198.3° 附近出现了明显的 Cl 2p 峰值，而没有引入 Cl⁻ 的 CsPbBr₃ 薄膜中并没有出现相应的特征峰，这也很好的证明了在 CsPbBr₃ 薄膜中，我们成功的引入了 Cl⁻。

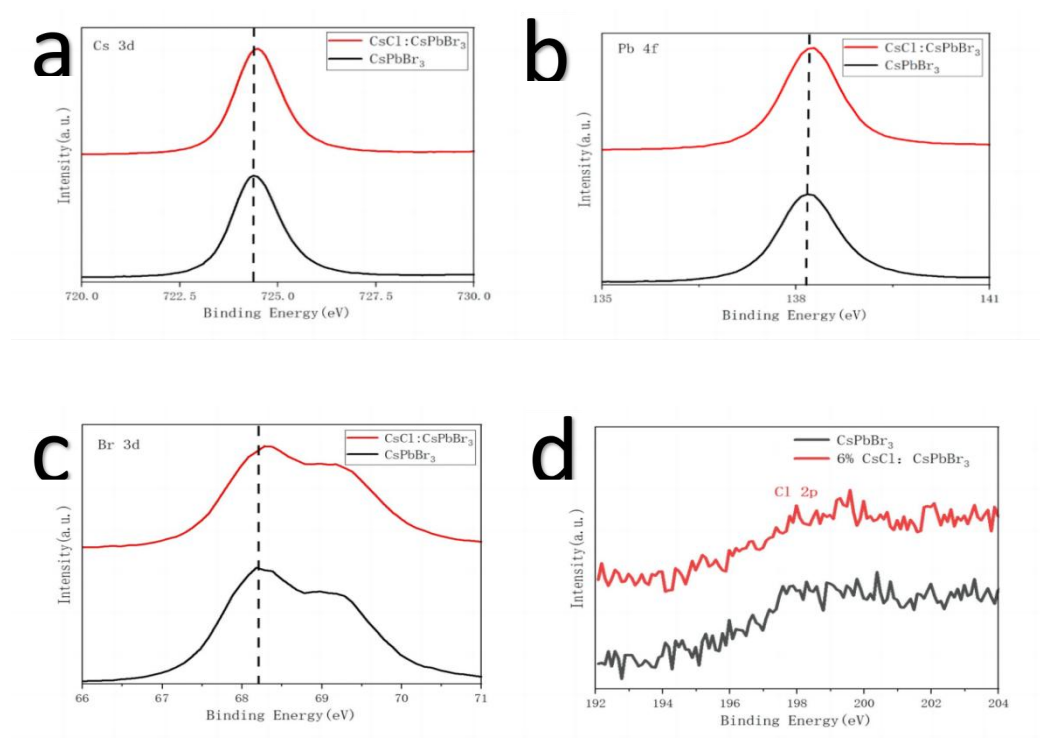


图 3.4 6%CsCl: CsPbBr₃ 薄膜的 XPS 图谱

为了进一步证明在 CsPbBr₃ 薄膜中 Cl⁻ 的存在，我们还做了 EDS 分析，如图 3.4-1 所示。图中 Cl 在 CsPbBr₃ 薄膜中的分布均匀，并且没有出现团簇的形式，结合图 3.4 d 中的 Cl 2p 峰来说，在 CsPbBr₃ 薄膜薄膜中我们很好的引入了 Cl⁻。

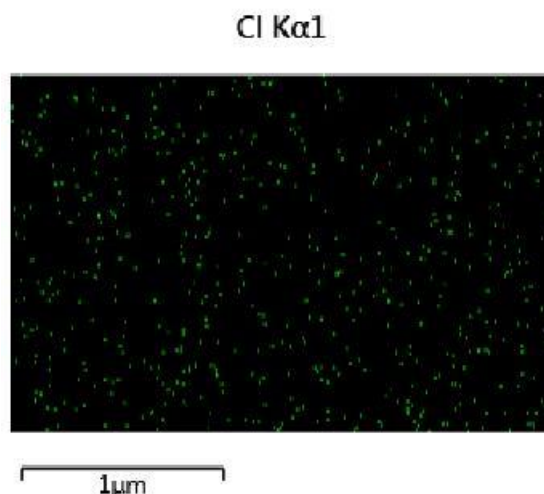
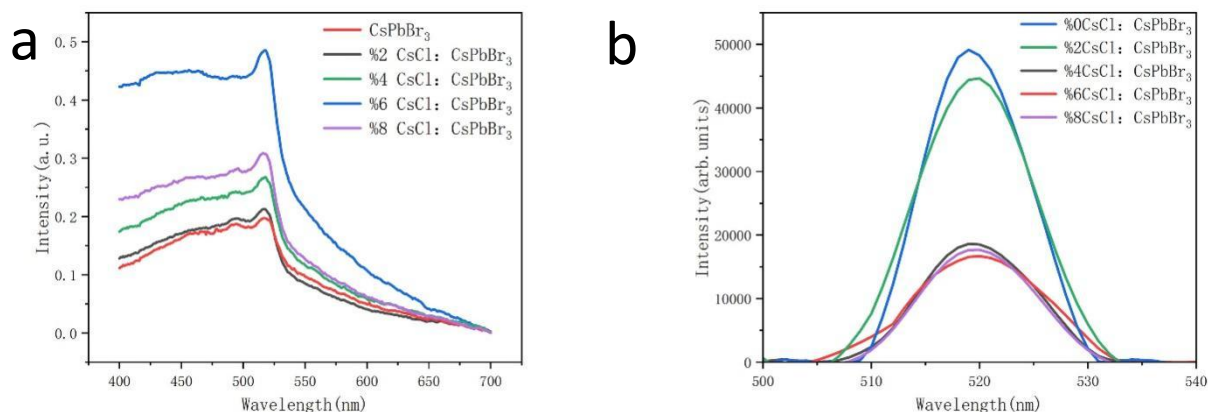


图 3.4-1 CsCl: CsPbBr₃ 的 EDS 图谱

3.4 CsCl 掺杂的 CsPbBr₃ 薄膜的光电性能表征

为表征我们制备的 CsPbBr₃ 薄膜的光电性能，我们做了 UV-vis 测试、J-V 曲线测试、EQE 曲线测试以及 PL 测试等。如图 3.5 所示，3.5 a 为各个不同浓度添加的 CsCl: CsPbBr₃ 薄膜的 UV-vis 图谱，图中显示随着 CsCl 浓度的增加，CsPbBr₃ 薄膜的光吸收强度逐渐增加，当 CsCl 的浓度达到 6% 时，光吸收强度达到最高值，这与 CsPbBr₃ 薄膜的成膜质量逐渐增大以及纯相的提高有着很大的关系，当 CsCl 浓度继续增加到 8% 时，薄膜的吸光能力有所下降，这与 CsCl 浓度过高时其相对应的 CsPbBr₃ 薄膜出现些许孔洞有关。同时，CsPbBr₃ 薄膜中 Cl⁻ 的加入并没有改变原有薄膜的吸收边，图 3.5 a 中也可以看出，Cl⁻ 的引入增强了其光吸收能力，

图 3.5 不同浓度 CsCl 添加的 CsPbBr₃ 薄膜 (a) UV-vis 图谱和 (b) PL 图

谱

因此其峰值位置并没有发生改变，仅是强度提高了，这也从侧面证明了 Cl⁻ 的加入，并不会改变原来 CsPbBr₃ 薄膜的性质使其成为另一种物质。图 3.5 b 为添加了不同浓度 CsCl 的 CsPbBr₃ 薄膜 PL 图谱，可以看出，CsPbBr₃ 薄膜的 PL 吸收峰在 523nm 左右，这与 UV-vis 的光吸收峰值相吻合。PL 峰值随着 CsCl 浓度的增加逐渐降低，这是由于薄膜中的光生电子-空穴对复合逐渐减弱导致的，证明其成膜质量逐渐变好，薄膜中的缺陷逐渐消失，这对于光生载流子以及光生空穴的运输有着很大好处，为后续效率的提升提供有利条件，PL 所显示出来的薄膜质量的改变与我们看到的图 3.2 扫描电镜图像相对应。

图 3.6 中 a、b 和 c 分别展示了不同浓度的 CsCl 添加的 CsPbBr₃ 薄膜 J-V 曲线以及 EQE 曲线和 EIS 阻抗图。图 3.6 a 所示，未引入 CsCl 的基础设备在开路电压以及短路电流密度方面均不如引入了 CsCl 的器件，我们制备出的最好的 CsCl: CsPbBr₃ 器件效率为 7.33%，而基础器件的效率仅为 2.94%，开路电压 (V_{oc}) 由原来的 0.72 V 提升到了 1.12 V，短路电流密度 (J_{sc}) 也由原来的 8.32 mA/cm² 提高到 10.79 mA/cm²，其填充因子 (FF) 也从原来的 48% 提升到了 74%，EQE (图 3.6 b 所示) 也是从原来的 33% 提高到了 65%。图 3.6 c 中展示的是电化学阻抗图 (EIS) 以及其等效电路图，由于 Cl⁻ 的引入，设备的复合电阻 (R_{rec}) 由原来的 3117 Ω 增加到了 7258 Ω ，复合电阻的增加也表明了 CsPbBr₃ 薄膜成膜质量的增加和载

流子的复合减少，同时增强了载流子的迁移率以及降低了缺陷态密度。效率的提升主要得益于 Cl⁻ 的引入，使得 CsPbBr₃ 薄膜的覆盖率增加，表面缺陷减少，纯相增加以及钙钛矿晶粒尺寸及表面光滑程度的增加。J-V 曲线以及 EQE 曲线的表现与前边提到的各项数据均能相互对应，正是由于其光吸收能力增强，光生电子-空穴对的复合减少，载流子运输能力的增加，才会达到其效率增强的最终目的。

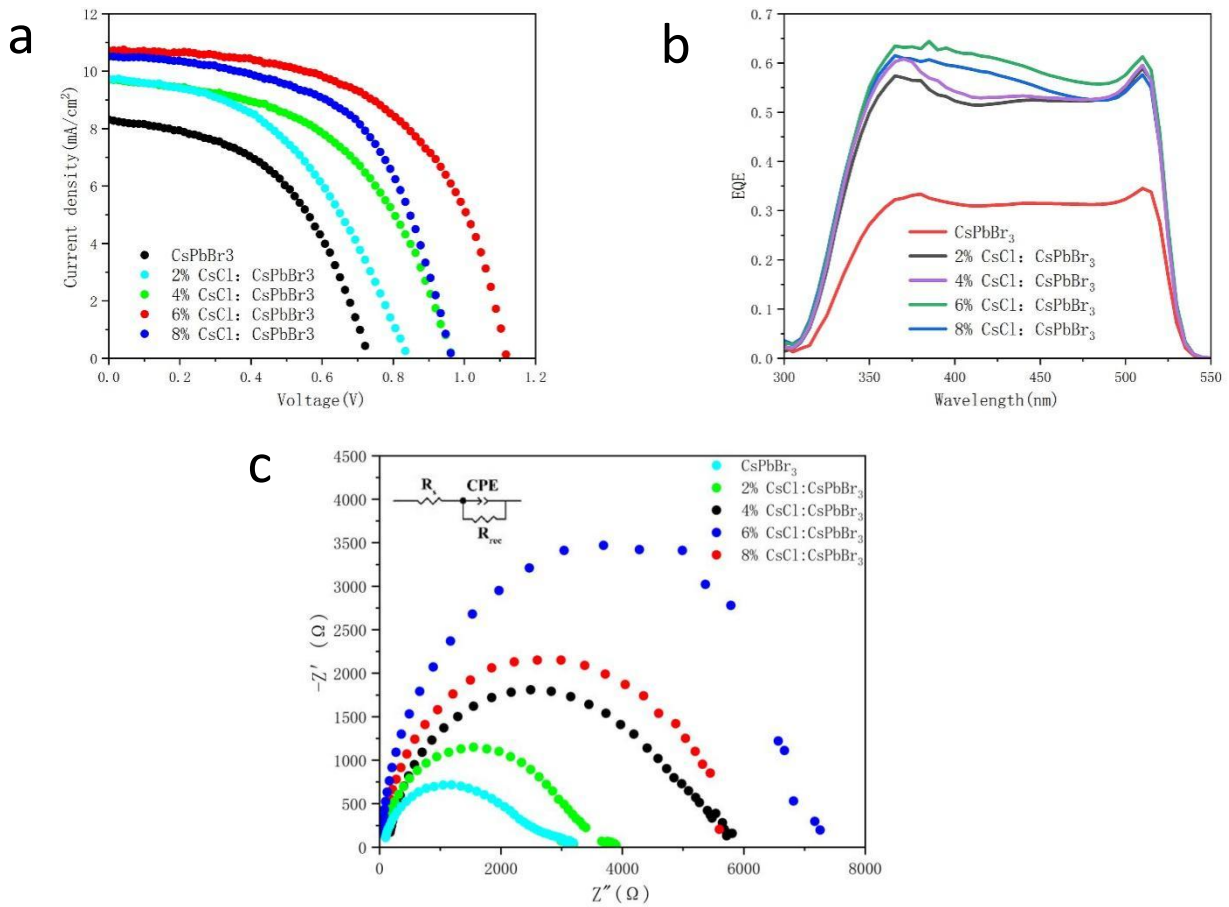


图 3.6 不同浓度 CsCl 添加的 CsPbBr₃ 薄膜 (a) J-V 曲线以及 (b) EQE 曲线 (c) EIS 曲线

同时为了展现我们制备器件的稳定性,我们将制备好的样品放置在黑暗的空气环境中,对空气温度以及湿度并不加以人为的干涉,对其效率连续进行测试得到如图 3.7 的结果。其在空气环境中保存 30 天后仍然保持了原有效率的 98.57%, Cl 掺杂的器件,在稳定性方面也有着良好的表现。

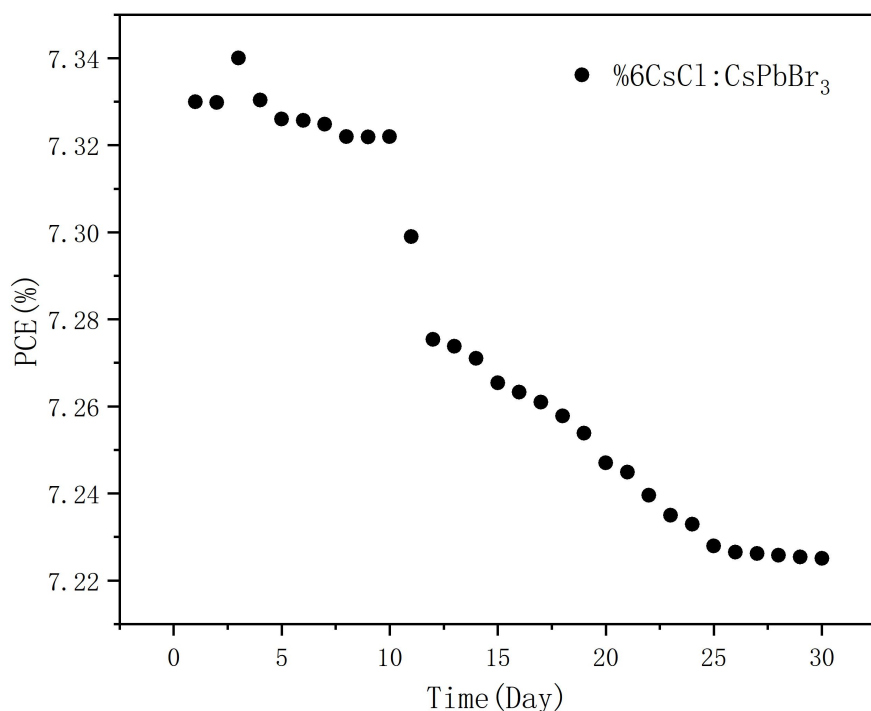


图 3.7 最好器件 6%CsCl: CsPbBr₃ 钙钛矿太阳能电池在连续测试时的效率曲线

3.5 本章小结

在使用两步法制备 CsPbBr₃ 薄膜的过程中, PbBr₂ 和 CsBr 的第一步反应是否完全的问题很少在文献中能够看到,大多数的关注重点集中在钙钛矿层与 ETL 和

HTL 层。由于 CsPbBr₃ 薄膜的第二步反应需要涂 5 次 CsBr，其机制又与大多数第二步仅需要涂一次的钙钛矿不同，因此，本研究利用 CsCl 增强了 CsBr 和 PbBr₂ 的第一步反应，减少了钙钛矿太阳能电池中的杂质，增加了 CsPbBr₃ 钙钛矿薄膜的覆盖率以及均匀程度。该方法使得 CsPbBr₃ 钙钛矿太阳能电池的性能得到了显著提高。其中，CsCl 的加入显著降低了 CsPb₂Br₅ 杂相的含量，并显著增加了 CsPbBr₃ 薄膜的覆盖率。钙钛矿层作为整个光电器件中最重要的一部分，具有吸收光电子和产生光生成的电子-空穴对的核心功能。很明显，钙钛矿薄膜的完整性和纯度的提高在整个器件中起着极其重要的作用。在制备过程中，当第一步反应中 CsBr 的前驱体溶液中含有 6% 的 CsCl 时，整个装置的性能得到了最佳的优化。光电器件的 PCE、V_{OC}、J_{SC}、EQE 和 EIS 均有显著提高。我们的实验表明，采用两步法制备 CsPbBr₃ 钙钛矿时，PbBr₂ 和 CsBr 的第一反应尤为重要，第一次反应不完全会导致后续大量的不良反应。我们的工作为使用两步法开发高性能 CsPbBr₃ 钙钛矿太阳能电池提供了新的思路。

第四章 水基 CsPbBr₃ 钙钛矿太阳能电池的研究

4.1 引言

水在钙钛矿太阳能电池的制作以及对电池的稳定性造成影响的方面已经被大家拉进了黑名单中，^[109, 110]然而在 CsPbBr₃ 钙钛矿中，由于 CsPbBr₃ 钙钛矿有着相较于有机-无机杂化钙钛矿更高的湿热稳定性，以及在制备过程中 PbBr₂ 几乎不溶于水而 CsBr 在水里有着很大的溶解度。这就为使用水作为 CsBr 的溶剂制备 CsPbBr₃ 薄膜提供了理论上的可行性。^[111, 112]并且传统的甲醇溶剂对于环境以及人身体的伤害性较大，而水就不会有这种问题。一直以来，在 CsPbBr₃ 钙钛矿制备的过程中，PbBr₂ 和 CsBr 在有机溶剂里面的溶解度差异过大的问题制约了高质量 CsPbBr₃ 薄膜的各方面发展。众所周知，制约钙钛矿太阳能电池效率的因素多种多样，温度、湿度、光照等都会不同程度的对其产生影响。^[11, 113-115]尤其是湿度，也就是水，在各个影响因素中占比最大。水分子，确切的说是水分子中的氧原子，其会破坏钙钛矿的晶界，使钙钛矿在晶界处开始发生分解，这对于以钙钛矿为核心吸光层的整个光电器件来说是极其不利的。^[116-119]还有就是使用甲醇这种有机溶液作为溶剂，其后续的有机物残留也是不容小觑的，有机残留对环境的破坏是非常严重的，再者就是有这些有机残留在，对整个光电器件的各方面性能也会产生不利影响。

然而，由于 CsPbBr₃ 钙钛矿前驱体的特殊物理性质，使用水作为溶剂来制备 CsPbBr₃ 薄膜又是可行的，这极大的解决了使用甲醇作为溶剂所带来的溶解度差异问题以及有机物残留带来的环境问题。我们使用水作为溶剂制备的 CsPbBr₃ 钙钛矿太阳能电池得到了最高 5.11% 的效率以及不俗的各方面性能。这打破了一直以来水对钙钛矿器件的禁锢，在钙钛矿器件制备过程中降低对环境的影响以及降低毒性对人体的影响提供了理论基础。

4.2 水基 CsPbBr₃ 钙钛矿太阳能电池的制备

4.2.1 FTO 的处理，致密层 TiO₂ 的制备以及介孔层 TiO₂ 的制备

首先将经过激光刻蚀过的 FTO 导电玻璃分割成 15mm×15mm 见方的小块，然后依次使用洗涤剂、去离子水、丙酮、异丙醇、无水乙醇进行超声清洗，清洗时间均为 15 分钟。清洗完成以后将清洗好的 FTO 导电玻璃置入干燥箱进行干燥，等到完全干燥以后，将 FTO 在干燥箱中拿出，并且进行紫外臭氧处理 15 分钟。

将双（乙酰丙酮基）二异丙基钛酸酯（75%，异丙醇）溶解在 1ml 的正丁醇中，并且充分搅拌，制备成浓度为 0.15M 的 c-TiO₂ 前驱溶液。将后将 60 μL 的 c-TiO₂ 前驱溶液在 FTO 导电玻璃上进行旋涂，旋涂的条件为 5000 rpm，旋涂 30 s。然后将旋涂完毕的 FTO 放到温度为 125℃ 的加热板上加热 5 min。上述过程重复三次。待样品降至室温，再将 FTO 导电玻璃放入马弗炉中进行退火，退火的条件为 500℃ 退火 30min。再待样品降至室温后，即可获得 FTO/c-TiO₂ 薄膜。

将 m-TiO₂ 浆料使用无水乙醇进行分散稀释，浆料和无水乙醇的质量比为 1:8，并且充分搅拌，使得 m-TiO₂ 浆料充分分散在无水乙醇中，制成 m-TiO₂ 前驱溶液。将 60 μL 的 m-TiO₂ 前驱溶液旋涂在 FTO/c-TiO₂ 基板上，旋涂条件为 3000rpm, 30s，随后将基板放置到 125℃ 的加热板上加热 5min 进行干燥，待到基板温度降至室温，将其放置到马弗炉里面进行退火，退火条件为 550℃ 退火 30min，等到基板温度降至室温，将基板取出便可获得 FTO/c-TiO₂/m-TiO₂ 薄膜。

4.2.2 水基 CsPbBr₃ 薄膜的制备

用 1ml 的 DMF 溶液将 0.367g 的 PbBr₂ 在 90℃ 的条件下充分加热搅拌，直至将 PbBr₂ 完全溶解，制得 PbBr₂ 的前驱溶液。将 100mg、150mg、200mg、250mg 以及 300mg 的 CsBr 溶解在 1ml 纯水中，制得 CsBr 的前驱溶液。60 μL 的 PbBr₂ 前驱溶液以 2000 rpm 旋转涂覆在 m-TiO₂ 层上 30 s，然后在 90℃ 的加热板上加热 30 min。当底物降至室温后，将 90 μL 的含有不同浓度的 CsBr 水溶液以 2500rpm 旋涂在 PbBr₂ 层上 15s，然后再将基板放置在 250℃ 的加热板上干燥 5 分钟，等基板降至室温便得到了 FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/CsPbBr₃ 结构的基板。

4.2.3 碳电极的制备

随后按照第三章第二部分的刮涂法将碳电极刮涂在上述基板上，便得到了以水作为溶剂制备的 FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/CsPbBr₃/Carbon 钙钛矿太阳能电池。

4.3 对水基 CsPbBr₃ 薄膜的表征

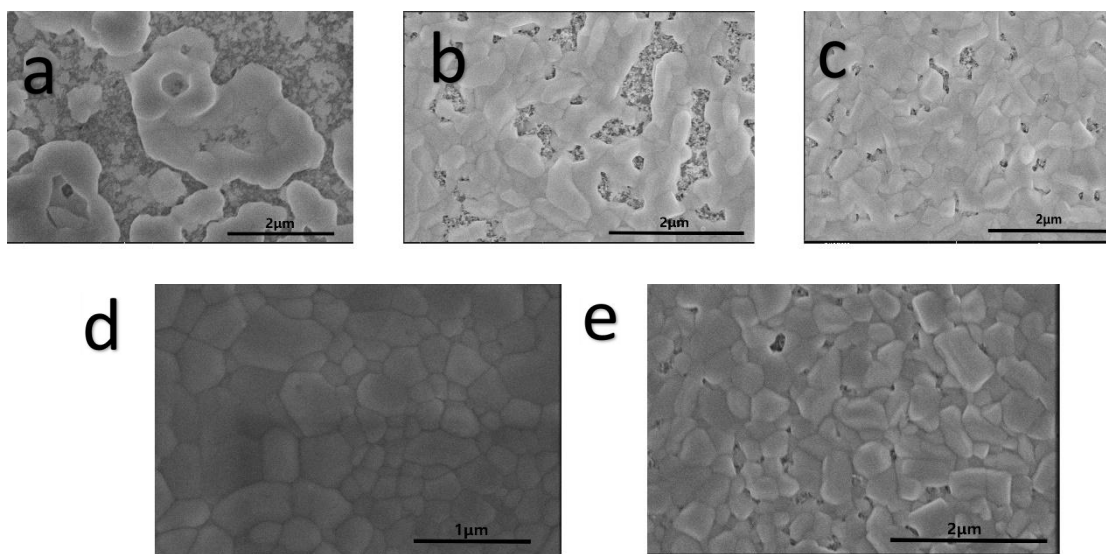


图 4.1 (a-e) 分别表示每毫升水中 CsBr 含量分别为 100mg、150mg、200mg、250mg 以及 300mg 所制备的 CsPbBr₃ 薄膜 SEM 图

如图 4.1 所示，为含有不同浓度的 CsBr 水溶液制备的 CsPbBr₃ 薄膜的扫描电镜图，图中可以看出，在 CsBr 浓度为 100mg 的时候，由于 CsBr 含量较少，其 CsPbBr₃ 薄膜的覆盖率低，孔洞面积很大，随着 CsBr 浓度的增加，薄膜的覆盖率逐渐增加，直至 CsBr 的浓度增加到 250mg 时，薄膜覆盖率达到最高，孔洞消失。但是随着 CsBr 浓度的继续增加，CsPbBr₃ 薄膜薄膜表面又开始出现孔洞，这是由于过量的 Cs 离子会致使 CsPbBr₃ 薄膜中出现 Cs₄PbBr₆ 杂相，杂相的产生会抑制 CsPbBr₃ 钙钛矿的生长，从而导致出现孔洞。

图 4.2 展示的是不同浓度 CsBr 的水溶液制备 CsPbBr₃ 薄膜的 XRD 图谱。图中

可以看出, 其在 15.188°、21.588° 以及 30.698° 处均显示出了明显的立方相 CsPbBr₃ 的衍射峰, 这分别代表着立方相 CsPbBr₃ 钙钛矿的(100)、(110)以及(200)晶面。在 CsBr 浓度为 150mg 时, 其位于 15.188° 以及 21.588° 处的(100)以及(110)晶面强度很低, 并且在 11.7° 处有着明显的 CsPb₂Br₅ 峰, 这是因为由于 CsBr 浓度太低, PbBr₂ 含量过多, 从而导致反应在富有 Pb²⁺的环境下进行, 制备 CsPbBr₃ 钙钛矿时, 在富 Pb²⁺情况下会产生 CsPb₂Br₅, XRD 图谱很好的解释了这一点。随着 CsBr 水溶液浓度变高, CsPbBr₃ 钙钛矿位于 15.188° 以及 21.588° 处的主峰峰值逐渐增加, 但是仍然存在 CsPb₂Br₅ 的杂峰, 直至浓度达到 250mg/ml 时, CsPb₂Br₅ 的杂峰消失, CsPbBr₃ 钙钛矿的峰值达到最高。当浓度继续提高到 300mg/ml 时, 在 12.71° 和 12.97° 处出现了明显的 Cs₄PbBr₆ 衍射峰, 这是由于 CsBr 浓度过高, 反应在富有 Cs 离子的环境下进行所导致的。无论是 CsPb₂Br₅ 还是 Cs₄PbBr₆, 对于 CsPbBr₃ 钙钛矿来说均属于杂相, 有杂相在 CsPbBr₃ 薄膜中, 均会抑制 CsPbBr₃ 钙钛矿薄膜的生长, 这对整个光电器件来说是不利的。从 XRD 图谱和扫描电镜图像结合来看, 250mg/ml 的 CsBr 水溶液是最好的条件。

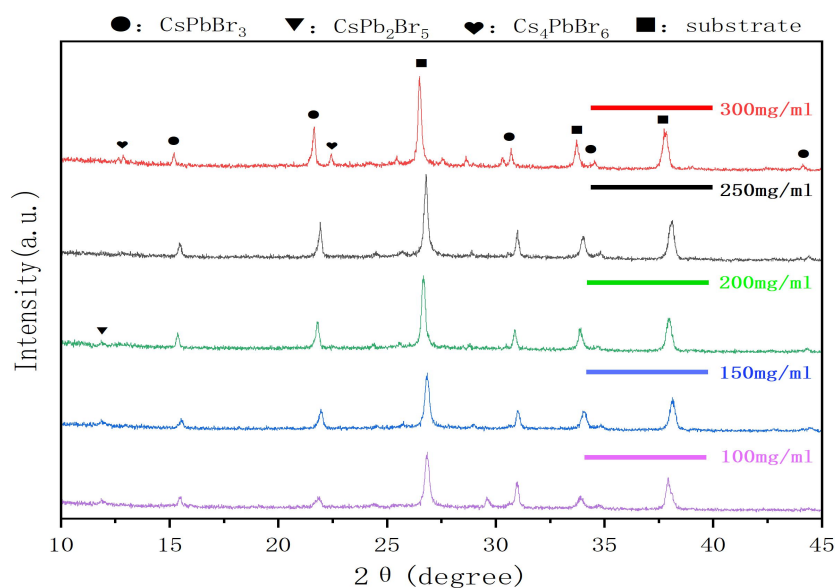


图 4.2 不同浓度 CsCl 的水溶液制备出的 CsPbBr₃ 薄膜 XRD 图谱

图 4.3 展示的分别是不同浓度的 CsBr 水溶液制备的 CsPbBr₃ 薄膜 UV-vis 图谱以及 PL 图谱。图 4.3 a 可以看出, 在 523nm 左右 CsPbBr₃ 薄膜有着明显的吸收峰, 并且随着 CsBr 浓度的增大而逐渐增大, 当 CsBr 浓度为 250mg/ml 时吸收峰达到最大值, 这与 CsPbBr₃ 薄膜的覆盖率以及杂相的有无是有着很大关系的。峰值的增加代表其光吸收能力的增强, 这对整个光电器件来说是有利的。相应的图 4.3 b 可以看到, 随着 CsBr 浓度的逐渐增加, 直至 250mg/ml, 其 PL 峰值逐渐降低, 这证明 CsPbBr₃ 薄膜中的光生电子-空穴对的复合减少, 这是由于薄膜覆盖率增加导致的。当 CsBr 的浓度继续增大时, PL 峰值又有所上升、这是因为 CsPbBr₃ 薄膜中又出现了孔洞缺陷的原因。

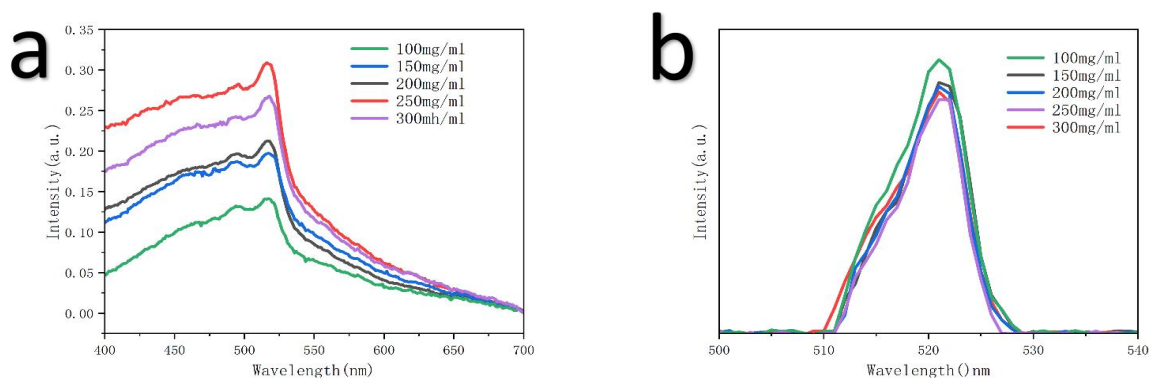


图 4.3 不同浓度的 CsBr 水溶液制备的 CsPbBr₃ 薄膜 (a) UV-vis 图谱
和 (b) PL 图谱

4.4 对水基 CsPbBr₃ 薄膜的光电性能表征

图 4.4 展示的分别是不同浓度 CsBr 水溶液制备的 CsPbBr₃ 钙钛矿太阳能电池 J-V 曲线以及 EQE 曲线和 EIS 图谱。所制备的器件效率由最低的 2.52% 提高到了最高的 5.11%，相应的开路电压由原来的 634mV 增加到了最高的 984mV，同时短路电流密度也由 0.689mA/cm² 提高到了 0.91mA/cm²，填充因子 (FF) 更是从 32% 提高到了 55%。效率的提升主要归结于薄膜形貌逐渐变好，覆盖率增大，并且其中的杂相减少。^[120, 121]图 4.4 b 所示，各个不同 CsBr 浓度器件的 EQE 也发生了相应的变化，这与 J-V 曲线的变化相对应，制备出的最佳器件 EQE 达到了 70%，相较于 50mg/ml 的基础器件的 EQE 有着不小的提升。图 4.4 c 展示的是 EIS 阻抗图谱，最佳 250mg/ml 的器件复合电阻比 100mg/ml 器件有很大的提升，这说明 250mg/ml 的器件 CsPbBr₃ 薄膜的质量更高，高质量的薄膜有利于光生电子空穴对的迁移，并且也会使得其缺陷态变少，有效的抑制载流子的复合，从而达到提高整个光电器件效率的目的。

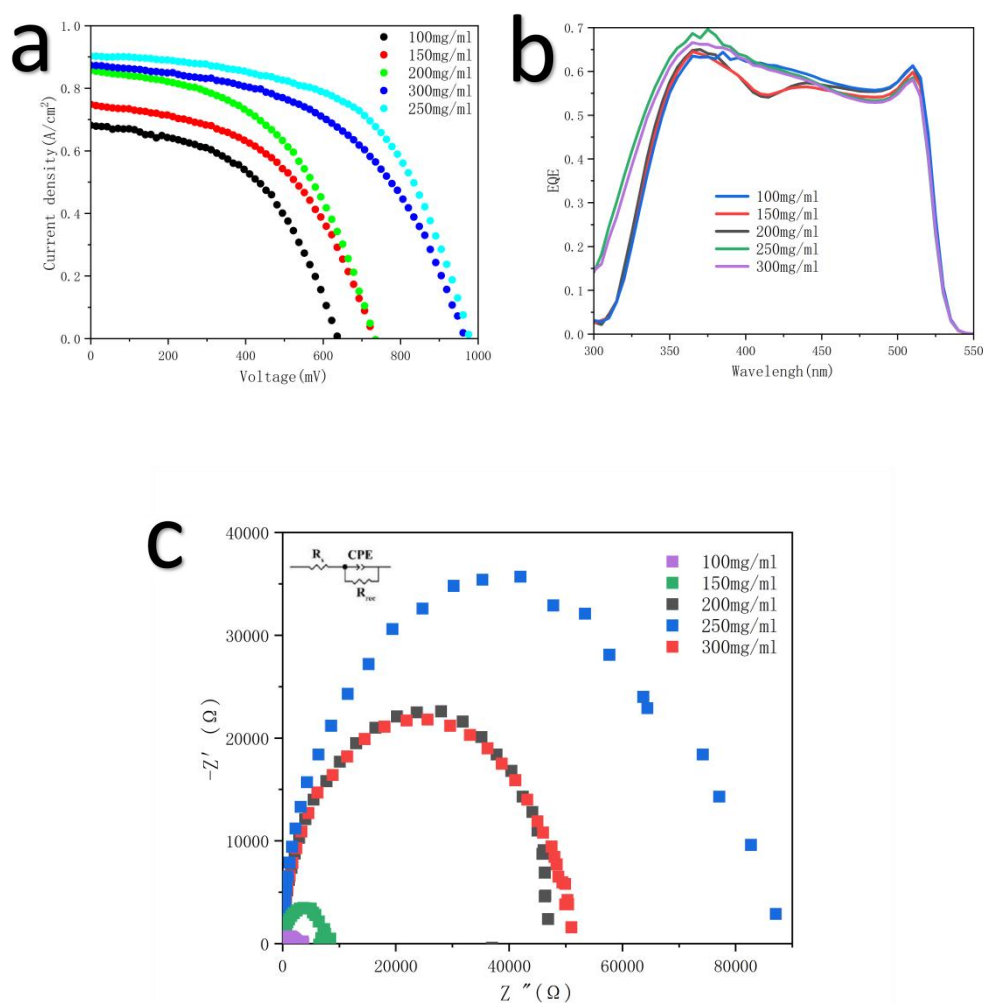


图 4.4 不同浓度的 CsBr 制备的 CsPbBr₃ 钙钛矿太阳能电池 (a) J-V 曲线 (b) EQE 曲线和 (c) EIS 曲线图谱

4.5 本章小结

在此章中，由于在制备 CsPbBr₃ 钙钛矿薄膜过程中 PbBr₂ 和 CsBr 溶解度差异过大，并且使用传统的甲醇作为溶剂对人体和环境会造成较大的损害，这并不是我们所期待的状态。因此我们提出使用水来作为溶剂去制备 CsPbBr₃ 钙钛矿薄膜，一是水作为溶剂可以平衡 CsPbBr₃ 薄膜两种前驱体之间的浓度差异过大问题，二是可以有效的避免甲醇这种有机溶剂对人体以及环境所带来的危害，当然这也为降低钙钛矿太阳能电池制备过程中的毒性降低提供了一定的思路。相较于甲醇溶

剂来说，水的成本也更加低廉，制备 CsPbBr₃ 钙钛矿薄膜也更加方便快捷。我们用水制备出来最好器件效率为 5.11%，这距离用甲醇作为溶剂制备出的器件最好效率仍有一些差距，但是我相信在未来的发展中，水作为溶剂来降低钙钛矿太阳能电池的毒性是有一定的借鉴意义的。

第五章 结论与展望

5.1 结论

本文着重研究了 CsPbBr_3 钙钛矿薄膜在制备过程中，由于 CsPbBr_3 钙钛矿两种前驱体溶解度差异过大所带来的薄膜生长不均匀，薄膜覆盖率低和薄膜中含有杂相以及使用甲醇溶剂会对人体以及环境会造成巨大伤害的问题。我们通过引入 Cl^- 离子成功的制备出了高质量、高覆盖率以及无杂相的 CsPbBr_3 钙钛矿薄膜，后又在考虑到溶解度问题的基础上，提出使用水作为溶剂来制备 CsPbBr_3 钙钛矿薄膜，来降低制备过程中由于甲醇这种有机溶剂对人体以及环境所带来的危害，降低了钙钛矿太阳能电池制备过程中的毒性。本文主要的结论如下：

(1) Cl^- 离子的加入显著降低了 CsPb_2Br_5 杂相的含量，并显著增加了 CsPbBr_3 薄膜的覆盖率。钙钛矿层作为整个光电器件中最重要的一部分，具有吸收光电子和产生光生成的电子-空穴对的核心功能。很明显，钙钛矿薄膜的完整性和纯度的提高在整个器件中起着极其重要的作用。在制备过程中，当第一步反应中 CsBr 的前驱体溶液中含有 6% 的 CsCl 时，整个装置的性能得到了最佳的优化。

(2) 制备过程中 PbBr_2 几乎不溶于水而 CsBr 在水里有着很大的溶解度。这就为使用水作为 CsBr 的溶剂制备 CsPbBr_3 薄膜提供了理论上的可行性。通过我们的实验，实实在在的验证了这一点。得到了形貌以及覆盖率均非常不错的 CsPbBr_3 钙钛矿薄膜，最终器件在 CsBr 含量为 250mg/ml 的时候效率达到了最高的 5.11%。

5.2 展望

(1) 本文在 CsPbBr_3 钙钛矿薄膜制备过程中引入了 Cl^- 离子，成功的提高了整个光电器件的性能，除了引入 Cl^- 离子以外，其他的小半径卤素离子也可以尝试引入到 CsPbBr_3 钙钛矿薄膜中，用来实现制备高质量、无杂相、高覆盖率的 CsPbBr_3 钙钛矿薄膜。

(2) 我们使用水作为溶剂来制备 CsPbBr_3 薄膜时, 其整个器件的效率仍然较低, 可以通过对界面的改性以及离子掺杂策略来提高器件的效率以及各方面性能。

第六章 参考文献

- [1] CHAI W M, ZHU W D, ZHANG Z Y, et al. CsPbBr₃ seeds improve crystallization and energy level alignment for highly efficient CsPbI₃ perovskite solar cells [J]. Chem Eng J, 2023, 452: 9.
- [2] CHENG D C, XU J H, LIU C, et al. High microwave absorption performance of NiS₂/rGO nanocomposites with a thin thickness [J]. J Phys Chem Solids, 2021, 157: 8.
- [3] ZHAO F, GUO Y X, TAO J H, et al. Investigation of CsPbBr₃ films with controllable morphology and its influence on the photovoltaic properties for carbon-based planar perovskite solar cells [J]. Appl Optics, 2020, 59(18): 5481–6.
- [4] CAO X B, ZHANG G S, SU G Y, et al. Fabrication of large columnar grains composed CsPbBr₃ films for efficient solar cells through ligand engineering [J]. Colloid Surf A-Physicochem Eng Asp, 2023, 674: 8.
- [5] ELMAHAISHI M F, AZIS R S, ISMAIL I, et al. A review on electromagnetic microwave absorption properties: their materials and performance [J]. J Mater Res Technol-JMRT, 2022, 20: 2188–220.
- [6] ZHOU Q W, DUAN J L, YANG X Y, et al. Interfacial Strain Release from the WS₂/CsPbBr₃ van der Waals Heterostructure for 1.7 V Voltage All-Inorganic Perovskite Solar Cells [J]. Angew Chem-Int Edit, 2020, 59(49): 21997–2001.
- [7] ZHOU M F, DENG M J, WAN G P, et al. MIL-100(Fe) decorated on graphene using as wideband microwave absorption material [J]. Fuller Nanotub Carbon Nanostruct, 2021, 29(10): 767–72.
- [8] DUAN Y Y, ZHAO G, LIU X T, et al. Highly efficient and stable inorganic CsPbBr₃ perovskite solar cells via vacuum co-evaporation [J]. Appl Surf Sci, 2021, 562: 8.
- [9] DUAN J L, ZHAO Y Y, YANG X Y, et al. Lanthanide Ions Doped CsPbBr₃ Halides for HTM-Free 10.14%-Efficiency Inorganic Perovskite Solar Cell with an Ultrahigh Open-Circuit Voltage of 1.594 V [J]. Adv Energy Mater, 2018, 8(31): 9.
- [10] ZHU J W, HE B L, YAO X P, et al. Phase Control of Cs-Pb-Br Derivatives to Suppress OD Cs₄PbBr₆ for High-Efficiency and Stable All-Inorganic CsPbBr₃ Perovskite Solar Cells [J]. Small, 2022, 18(8): 9.

-
- [11] ZHAO Y Y, DUAN J L, WANG Y D, et al. Precise stress control of inorganic perovskite films for carbon-based solar cells with an ultrahigh voltage of 1.622 V [J]. *Nano Energy*, 2020, 67: 9.
- [12] ZHANG K L, ZHANG J Y, HOU Z L, et al. Multifunctional broadband microwave absorption of flexible graphene composites [J]. *Carbon*, 2019, 141: 608–17.
- [13] YIN P F, ZHANG L M, FENG X, et al. Recent Progress in Ferrite Microwave Absorbing Composites [J]. *Integr Ferroelectr*, 2020, 211(1): 82–101.
- [14] YAO Y X, HANG P J, WANG P, et al. CsPbBr₃ quantum dots assisted crystallization of solution-processed perovskite films with preferential orientation for high performance perovskite solar cells [J]. *Nanotechnology*, 2020, 31(8): 11.
- [15] LIU Y L, ZHOU C, CUI C, et al. Enhancement of CsPbBr₃ Hole-Free Perovskite Solar Cells through Natural Dye Modifications [J]. *Sol RRL*, 2023: 8.
- [16] CHEN L C, TIEN C H, LEE K L, et al. Efficiency Improvement of MAPbI₃ Perovskite Solar Cells Based on a CsPbBr₃ Quantum Dot/Au Nanoparticle Composite Plasmonic Light-Harvesting Layer [J]. *Energies*, 2020, 13(6): 12.
- [17] CHEN S L, LIU X L, WANG Z, et al. Defect Passivation of CsPbBr₃ with AgBr for High-Performance All-Inorganic Perovskite Solar Cells [J]. *Adv Energy Sustain Res*, 2021, 2(6): 6.
- [18] XU Y Y, NIU P J, ZHANG L, et al. Tailoring multifunctional anions to inhibit methanol absorption on a CsPbBr₃ quantum dot surface for highly efficient semi-transparent photovoltaics [J]. *Nanoscale*, 2023: 9.
- [19] XU K Y, ZHOU L, CHEN X, et al. Solvent Engineering Approach Toward Optimized Phase and Morphology of CsPbBr₃ Films for Efficient and Stable Planar Perovskite Solar Cells and Photodetectors [J]. *Adv Energy Sustain Res*, 2022, 3(11): 9.
- [20] XIONG Y, CHEN F, CHENG Y Z, et al. Rational design and fabrication of optically transparent broadband microwave absorber with multilayer structure based on indium tin oxide [J]. *J Alloy Compd*, 2022, 920: 9.
- [21] XU Y Y, NIU P J, ZHANG L, et al. Tailoring multifunctional anions to inhibit methanol absorption on a CsPbBr₃ quantum dot surface for highly efficient semi-transparent photovoltaics [J]. *Nanoscale*, 2023, 15(22): 9691–9.
- [22] LIAO C S, ZHAO Q Q, ZHAO Y Q, et al. First-principles investigations of electronic and optical properties in the MoS₂/CsPbBr₃ heterostructure [J]. *J Phys*

- Chem Solids, 2019, 135: 7.
- [23] ZOU L, LI X Y, YANG M L, et al. ZnPc/CsPbBr₃ QDs collaborative interface modification to improve the performance of CsPbBr₃ perovskite solar cells [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2023, 251: 9.
- [24] XIANG W C, LIU S Z, TRESS W. A review on the stability of inorganic metal halide perovskites: challenges and opportunities for stable solar cells [J]. Energy Environ Sci, 2021, 14(4): 2090–113.
- [25] WU Z, CHEN X Q, ZHANG Z L, et al. Design and optimization of a flexible water-based microwave absorbing metamaterial [J]. Appl Phys Express, 2019, 12(5): 5.
- [26] WORKU M, TIAN Y, ZHOU C K, et al. Hollow metal halide perovskite nanocrystals with efficient blue emissions [J]. Sci Adv, 2020, 6(17): 8.
- [27] WANG D, LI X J, HAO X F, et al. The Effects of Moisture and Temperature on the Microwave Absorption Power of Poplar Wood [J]. Forests, 2022, 13(2): 12.
- [28] WANG B L, WU Q, FU Y G, et al. A review on carbon/magnetic metal composites for microwave absorption [J]. J Mater Sci Technol, 2021, 86: 91–109.
- [29] TONG G Q, ONO L K, QI Y B. Recent Progress of All-Bromide Inorganic Perovskite Solar Cells [J]. Energy Technol, 2020, 8(4): 17.
- [30] TIAN J J, XUE Q F, YAO Q, et al. Inorganic Halide Perovskite Solar Cells: Progress and Challenges [J]. Adv Energy Mater, 2020, 10(23): 28.
- [31] ZHOU S J, TANG R, YIN L W. Slow-Photon-Effect-Induced Photoelectrical-Conversion Efficiency Enhancement for Carbon-Quantum-Dot-Sensitized Inorganic CsPbBr₃ Inverse Opal Perovskite Solar [J]. Adv Mater, 2017, 29(43): 9.
- [32] TIAN J, LU G M, FENG X T, et al. Experimental study of the microwave sensitivity of main rock-forming minerals [J]. Rock Soil Mech, 2019, 40(6): 2066–74.
- [33] TIAN J, LI C Z, HU H Q, et al. Experimental demonstration of a multimode microwave absorber; proceedings of the IEEE International Symposium on Antennas and Propagation (IEEE AP-S) / IEEE USNC-CNC-URSI Radio Science Meeting, Electr Network, F Jul 05–10, 2020 [C]. Ieee: NEW YORK, 2020.
- [34] TAO H Y, LIN J Q. Enhancing microwave absorption of metals by femtosecond laser induced micro/nano surface structure [J]. Opt Lasers Eng, 2019, 114: 31–6.
- [35] TAO F J, GREEN M, TRAN A T V, et al. Plasmonic Cu₉S₅ Nanonets for Microwave Absorption [J]. ACS Appl Nano Mater, 2019, 2(6): 3836–47.

- [36] SU G D, HE B L, GONG Z K, et al. Enhanced charge extraction in carbon-based all-inorganic CsPbBr₃ perovskite solar cells by dual-function interface engineering [J]. *Electrochim Acta*, 2019, 328: 9.
- [37] LEI J, GAO F, WANG H X, et al. Efficient planar CsPbBr₃ perovskite solar cells by dual-source vacuum evaporation [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, 187: 1–8.
- [38] SINGH S, KUMAR A, SINGH D. Enhanced Microwave Absorption Performance of SWCNT/SiC Composites [J]. *J Electron Mater*, 2020, 49(12): 7279–91.
- [39] RANA N K, SAMANTA P K. Fabrication and characterization of air-stable, highly efficient all-inorganic CsPbBr₃ perovskite solar cell [J]. *Phys Scr*, 2022, 97(11): 6.
- [40] SENG L Y, JACK S P, YEOW Y K, et al. Enhanced microwave absorption of rice husk-based pyramidal microwave absorber with different lossy base layer [J]. *IET Microw Antennas Propag*, 2020, 14(3): 215–22.
- [41] REN M, QIAN X F, CHEN Y T, et al. Potential lead toxicity and leakage issues on lead halide perovskite photovoltaics [J]. *J Hazard Mater*, 2022, 426: 13.
- [42] REHMAN S U, WANG J M, LUO Q H, et al. Starfish-like C/CoNiO₂ heterostructure derived from ZIF-67 with tunable microwave absorption properties [J]. *Chem Eng J*, 2019, 373: 122–30.
- [43] CHE G L, WANG X Y, CUI C, et al. Boosting the efficiency and stability of CsPbBr₃ perovskite solar cells through modified multi-step spin-coating method [J]. *J Alloy Compd*, 2023, 969: 9.
- [44] RANA N K, SAMANTA P K. Fabrication and characterization of air-stable, highly efficient all-inorganic CsPbBr₃ perovskite solar cell [J]. *Phys Scr*, 2022, 97(11): 6.
- [45] QIU H, LUO X, WANG J, et al. Synthesis and Characterization of Ternary Polyaniline/Barium Ferrite/Reduced Graphene Oxide Composite as Microwave-Absorbing Material [J]. *J Electron Mater*, 2019, 48(7): 4400–8.
- [46] ORLOV K E, TOLMACHEV E M. The Calculation of Frequency of Resonant Absorption of Microwave Radiation by Water; proceedings of the 6th International Young Researchers' Conference – Physics, Technologies and Innovation (PTI), Ekaterinburg, RUSSIA, F May 20–23, 2019 [C]. Amer Inst Physics: MELVILLE, 2019.
- [47] MIAO P, ZHANG T, WANG T, et al. A Two-Dimensional Semiconductive Metal–Organic Framework for Highly Efficient Microwave Absorption [J]. *Chin J Chem*, 2022, 40(4): 467–74.
- [48] MENG X W, CHI K L, LI Q, et al. Fabrication of Porous Lead Bromide

- Films by Introducing Indium Tribromide for Efficient Inorganic CsPbBr₃ Perovskite Solar Cells [J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(5): 11.
- [49] MENG X W, CHI K L, LI Q, et al. Fabrication of Porous Lead Bromide Films by Introducing Indium Tribromide for Efficient Inorganic CsPbBr₃ Perovskite Solar Cells [J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(5): 11.
- [50] MA Y B, ZHOU Y Y, QI C H, et al. Microwave absorption coating based on assemblies of magnetic nanoparticles for enhancing absorption bandwidth and durability [J]. *Prog Org Coat*, 2020, 141: 12.
- [51] LONG L, ZHOU W, XIAO P, et al. Microwave absorption properties of SiO₂ doped furan resin derived carbon particles [J]. *J Mater Sci-Mater Electron*, 2019, 30(4): 3359–64.
- [52] LIU S, CHENG Y L, YAN S Q, et al. Unravelling the Electromagnetic Behavior in Ordered Double-Perovskite Sr₂FeMoO₆ [J]. *J Electron Mater*, 2022, 51(7): 3430–7.
- [53] LIU B Y, YANG H M, ZUO Y D, et al. Intermediate phase-assisted growth of CsPbBr₃ for high performance of carbon-based perovskite solar cells [J]. *Rare Metals*, 2024: 8.
- [54] LING A, TAN G G, MAN Q K, et al. Broadband microwave absorbing materials based on MWCNTs' electromagnetic wave filtering effect [J]. *Compos Pt B-Eng*, 2019, 171: 214–21.
- [55] KUMAR J, HEMBRAM K. Interface properties of CsPbBr₃/CsPbI₃ perovskite heterostructure for solar cell [J]. *Physica B*, 2022, 625: 6.
- [56] LIAO Y H, WU Z Y, HUANG K M. Abnormal absorption of subcritical water posts in microwave heating [J]. *Int J RF Microw Comput-Aid Eng*, 2019, 29(8): 10.
- [57] LEE E J, KIM D H, CHANG R P H, et al. Induced Growth of CsPbBr₃ Perovskite Films by Incorporating Metal Chalcogenide Quantum Dots in PbBr₂ Films for Performance Enhancement of Inorganic Perovskite Solar Cells [J]. *ACS Appl Energ Mater*, 2020, 3(11): 10376–83.
- [58] LAN H B, XIAO H, ZHAO J, et al. All-inorganic CsPbBr₃ thin-film solar cells prepared by single-source physical vapor deposition [J]. *Mater Sci Semicond Process*, 2021, 132: 8.
- [59] KIM J Y, LEE J W, JUNG H S, et al. High-Efficiency Perovskite Solar Cells [J]. *Chem Rev*, 2020, 120(15): 7867–918.
- [60] JOST M, KEGELMANN L, KORTE L, et al. Monolithic Perovskite Tandem Solar Cells: A Review of the Present Status and Advanced Characterization Methods Toward 30% Efficiency [J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 10(26): 43.
- [61] JIN M D, ZENG Z C, FU H, et al. Strain-Negligible Eu²⁺ Doping Enabled Color-Tunable Harsh Condition-Resistant Perovskite Nanocrystals

- for Superior Light-Emitting Diodes [J]. JACS Au, 2023, 3(1): 216–26.
- [62] JENA A K, KULKARNI A, MIYASAKA T. Halide Perovskite Photovoltaics: Background, Status, and Future Prospects [J]. Chem Rev, 2019, 119(5): 3036–103.
- [63] HU Y Z, ZHANG W C, YE Y, et al. Femtosecond-Laser-Induced Precipitation of CsPbBr₃ Perovskite Nanocrystals in Glasses for Solar Spectral Conversion [J]. ACS Appl Nano Mater, 2020, 3(1): 850–7.
- [64] HU C L, LIU H P, ZHANG Y H, et al. Tuning microwave absorption properties of multi-walled carbon nanotubes by surface functional groups [J]. J Mater Sci, 2019, 54(3): 2417–26.
- [65] ZHAO Y Y, ZHU J W, HE B L, et al. Enhanced hole extraction by electron-rich alloys in all-inorganic CsPbBr₃ perovskite solar cells [J]. Chem Commun, 2021, 57(61): 7577–80.
- [66] HAN X P, WANG X, FENG J Y, et al. Carrier Mobility Enhancement in (121)-Oriented CsPbBr₃ Perovskite Films Induced by the Microstructure Tailoring of PbBr₂ Precursor Films [J]. ACS Appl Electron Mater, 2021, 3(1): 373–84.
- [67] GORDILLO G, PEÑA J C, OTÁLORA C A, et al. INORGANIC PEROVSKITE SOLAR CELLS BASED ON CsPbBr₃ FILMS GROWN BY DIFFERENT THERMAL EVAPORATION ROUTES [J]. J Eng Sci Technol, 2021, 16(4): 3234–49.
- [68] GORDILLO G, PENA J C, OTÁLORA C A, et al. INORGANIC PEROVSKITE SOLAR CELLS BASED ON CsPbBr₃ FILMS GROWN BY DIFFERENT THERMAL EVAPORATION ROUTES [J]. J Eng Sci Technol, 2021, 16(4): 3234–49.
- [69] GE C Q, WANG L Y, LIU G. Research progress in carbon-based/carbonyl iron composite microwave absorption materials [J]. Cailiao Gongcheng, 2019, 47(12): 43–54.
- [70] ZHANG Y, YANG H J, CHEN M, et al. Fusing Nanowires into Thin Films: Fabrication of Graded-Heterojunction Perovskite Solar Cells with Enhanced Performance [J]. Adv Energy Mater, 2019, 9(22): 9.
- [71] REN Y K, LI D L, CHEN J, et al. Enhanced crystallization in the CsPbBr₃ all-inorganic perovskite *via* an advanced nucleation method [J]. J Mater Chem C, 2022, 10(9): 3429–34.
- [72] GAO F, ZHAO Y, ZHANG X W, et al. Recent Progresses on Defect Passivation toward Efficient Perovskite Solar Cells [J]. Adv Energy Mater, 2020, 10(13): 30.
- [73] ULLAH S, LIU L L, YANG S E, et al. A modified hybrid chemical vapor deposition method for the fabrication of efficient CsPbBr₃ perovskite solar cells [J]. J Phys D–Appl Phys, 2022, 55(6): 8.

- [74] FENG L, ZHAO D, YU J, et al. Two-dimensional transition metal dichalcogenides based composites for microwave absorption applications: a review [J]. *J Phys-Energy*, 2023, 5(1): 25.
- [75] FENG W X, LIU Y Y, BI Y X, et al. Recent advancement of magnetic MOF composites in microwave absorption [J]. *Synth Met*, 2023, 294: 16.
- [76] FU C, HE D W, WANG Y S, et al. Enhanced microwave absorption properties of polyaniline-modified porous Fe₃O₄@C nanosheets [J]. *J Mater Sci-Mater Electron*, 2019, 30(13): 11907-13.
- [77] HAN X P, WANG X, FENG J Y, et al. Carrier Mobility Enhancement in (121)-Oriented CsPbBr₃ Perovskite Films Induced by the Microstructure Tailoring of PbBr₂ Precursor Films [J]. *ACS Appl Electron Mater*, 2021, 3(1): 373-84.
- [78] DUAN J L, DOU D W, ZHAO Y Y, et al. Spray-assisted deposition of CsPbBr₃ films in ambient air for large-area inorganic perovskite solar cells [J]. *Mater Today Energy*, 2018, 10: 146-52.
- [79] TANG K C, YOU P, YAN F. Highly Stable All-Inorganic Perovskite Solar Cells Processed at Low Temperature [J]. *Sol RRL*, 2018, 2(8): 5.
- [80] FU H H, GUO Y, YU J, et al. Tuning the shell thickness of core-shell alpha-Fe₂O₃@SiO₂ nanoparticles to promote microwave absorption [J]. *Chin Chem Lett*, 2022, 33(2): 957-62.
- [81] REN Y K, ZHANG N, ARAI Z, et al. Polymer-induced lattice expansion leads to all-inorganic CsPbBr₃ perovskite solar cells with reduced trap density [J]. *J Power Sources*, 2020, 475: 7.
- [82] LIU X Y, TAN X H, LIU Z Y, et al. Sequentially vacuum evaporated high-quality CsPbBr₃ films for efficient carbon-based planar heterojunction perovskite solar cells [J]. *J Power Sources*, 2019, 443: 11.
- [83] LI X Y, YANG M L, HOU S C, et al. Dual interfacial modification to improve the performance of CsPbBr₃ perovskite solar cells [J]. *Mater Sci Semicond Process*, 2022, 141: 7.
- [84] DIVYA P, ANAGHA G, NHARANGATT B, et al. Anion Exchange Reaction of CsPbBr₃ Perovskite Nanocrystals: Affinity of Halide Ion Matters [J]. *ChemistrySelect*, 2022, 7(48): 8.
- [85] DUAN J L, WEI J H, TANG Q W, et al. Unveiling the interfacial charge extraction kinetics in inorganic perovskite solar cells with formamidinium lead halide (FAPbX₃) nanocrystals [J]. *Sol Energy*, 2020, 195: 644-50.
- [86] DUAN J L, ZHAO Y Y, WANG Y D, et al. Hole-Boosted Cu(Cr,M)O-2 Nanocrystals for All-Inorganic CsPbBr₃ Perovskite Solar Cells [J]. *Angew Chem-Int Edit*, 2019, 58(45): 16147-51.
- [87] CAO Y Q, WU D, ZHU P, et al. Down-Shifting and Anti-Reflection Effect

- of CsPbBr₃ Quantum Dots/Multicrystalline Silicon Hybrid Structures for Enhanced Photovoltaic Properties [J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(4): 11.
- [88] HAN J H, ZHAO S, LIU X L, et al. Robust and Efficient Carbon-Based Planar Perovskite Solar Cells with a CsPbBr₃-MoS₂ Hybrid Absorber [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15(48): 55895-902.
- [89] GAO Y B, WU Y J, LU H B, et al. CsPbBr₃ perovskite nanoparticles as additive for environmentally stable perovskite solar cells with 20.46% efficiency [J]. *Nano Energy*, 2019, 59: 517-26.
- [90] USMAN K, MING S Q, LIU X H, et al. The study of colloidal lead bromide perovskite nanocrystals and its application in hybrid solar cells [J]. *Appl Nanosci*, 2018, 8(4): 715-21.
- [91] YANG M L, ZOU L, CHENG J J, et al. Improvement of performance of CsPbBr₃ perovskite solar cells by polyvinylidene fluoride additive [J]. *Acta Phys Sin*, 2023, 72(16): 11.
- [92] LI J, GAO R R, GAO F, et al. Fabrication of efficient CsPbBr₃ perovskite solar cells by single-source thermal evaporation [J]. *J Alloy Compd*, 2020, 818: 8.
- [93] LI Y A, DUAN J L, ZHAO Y Y, et al. All-inorganic bifacial CsPbBr₃ perovskite solar cells with a 98.5%-bifacial factor [J]. *Chem Commun*, 2018, 54(59): 8237-40.
- [94] CAO X B, ZHANG G S, CAI Y F, et al. A sustainable solvent system for processing CsPbBr₃ films for solar cells *via* an anomalous sequential deposition route [J]. *Green Chem*, 2021, 23(1): 470-8.
- [95] ZHU W D, YAO X Y, SHI S B, et al. Mixed-Bromide Halide Exchange toward Efficient and Stable Carbon-Electrode CsPbBr₃ Solar Cells [J]. *ACS Appl Energ Mater*, 2023, 6(19): 9798-804.
- [96] ABIB M H, LI J C, YANG H M, et al. Direct deposition of Sn-doped CsPbBr₃ perovskite for efficient solar cell application [J]. *RSC Adv*, 2021, 11(6): 3380-9.
- [97] LI J W, ZHU Z, HAN X P, et al. Direct Molecule Substitution Enabled Rapid Transformation of Wet PbBr₂(DMF) Precursor Films to CsPbBr₃ Perovskite [J]. *ACS Appl Energ Mater*, 2021, 4(7): 6414-21.
- [98] LIAO G Q, DUAN J L, ZHAO Y Y, et al. Toward fast charge extraction in all-inorganic CsPbBr₃ perovskite solar cells by setting intermediate energy levels [J]. *Sol Energy*, 2018, 171: 279-85.
- [99] NI J, GUAN J Y, HU M H, et al. Promoted Charge Extraction in

- All-Inorganic CsPbBr₃ Perovskite Solar Cells by a CsPbX₃ (X = Br and I) Quantum Dot Interface Layer [J]. ACS Appl Energ Mater, 2023, 6(21): 11090–9.
- [100] YAO Y X, HANG P J, WANG P, et al. CsPbBr₃ quantum dots assisted crystallization of solution-processed perovskite films with preferential orientation for high performance perovskite solar cells [J]. Nanotechnology, 2020, 31(8): 11.
- [101] YANG X M, JIANG J J, XU C P, et al. Improving the Quality of CsPbBr₃ Films by Applying the Light Soak [J]. ACS Appl Energ Mater, 2022, 5(5): 5603–9.
- [102] TAK H J, LEE J H, YOO Y, et al. High-purity synthesis of all-inorganic CsPbBr₃ perovskite powder assisted by solubilizing organic ligand and its application to perovskite solar cells [J]. Int J Energy Res, 2022, 46(11): 16019–26.
- [103] LI H, TONG G Q, CHEN T T, et al. Interface engineering using a perovskite derivative phase for efficient and stable CsPbBr₃ solar cells [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(29): 14255–61.
- [104] MAPHOTO R I, MORUKULADI M T, MALATJI K T, et al. First-Principle Study of CsPbBr₃ and CsPbI₃ Perovskite Solar Cells [J]. ECS J Solid State Sci Technol, 2022, 11(3): 6.
- [105] LI B, ZHANG Y N, ZHANG L Y, et al. PbCl₂-tuned inorganic cubic CsPbBr₃(Cl) perovskite solar cells with enhanced electron lifetime, diffusion length and photovoltaic performance [J]. J Power Sources, 2017, 360: 11–20.
- [106] ZHOU S, TANG R, YIN L. Slow-Photon-Effect-Induced Photoelectrical-Conversion Efficiency Enhancement for Carbon-Quantum-Dot-Sensitized Inorganic CsPbBr₃ Inverse Opal Perovskite Solar Cells [J]. Advanced materials (Deerfield Beach, Fla), 2017, 29(43).
- [107] RICO-YUSON C A, DANWITTAYAKUL S, KUMAR S, et al. Sequential dip-coating of CsPbBr₃ perovskite films in ambient conditions and their photovoltaic performance [J]. J Mater Sci, 2022, 57(22): 10285–98.
- [108] WANG D, LI W J, DU Z B, et al. Highly Efficient CsPbBr₃ Planar Perovskite Solar Cells via Additive Engineering with NH₄SCN [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(9): 10579–87.
- [109] CHENG J J, FAN Z J, DONG J J. Research Progress of Green Solvent in CsPbBr₃ Perovskite Solar Cells [J]. Nanomaterials, 2023, 13(6): 16.
- [110] CHENG J J, YAN J H, WANG J M, et al. Preparation of

- CsPbBr₃ Perovskite Solar Cells Using a Green Solvent [J]. *Energies*, 2023, 16(18): 12.
- [111] XIANG Z W, MEI X, YAN J J, et al. Enhancing performance and stability of CsPbBr₃ perovskite solar cells through environmentally friendly binary solvent fabrication [J]. *J Mater Sci-Mater Electron*, 2023, 34(31): 11.
- [112] CHEN C L, LU X M, HU X Z, et al. Solution fabrication methods and optimization strategies of CsPbBr₃ perovskite solar cells [J]. *J Mater Chem C*, 2023, 12(1): 16-28.
- [113] CHENG J, GUI Z, JIANG Y, et al. Methanol as an anti-solvent to improve the low open-circuit voltage of CsPbBr₃ perovskite solar cells prepared with water [J]. *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)*, 2024.
- [114] YAN J H, HOU S C, LI X Y, et al. Preparation of highly efficient and stable CsPbBr₃ perovskite solar cells based on an anti-solvent rinsing strategy [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2022, 234: 10.
- [115] WANG G Q, DONG W N, GURUNG A, et al. Improving photovoltaic performance of carbon-based CsPbBr₃ perovskite solar cells by interfacial engineering using P3HT interlayer [J]. *J Power Sources*, 2019, 432: 48-54.
- [116] PEI Y, GUO H Y, HU Z Y, et al. BiBr₃ as an additive in CsPbBr₃ for carbon-based all-inorganic perovskite solar cell [J]. *J Alloy Compd*, 2020, 835: 9.
- [117] ZHOU W K, CHEN S L, ZHAO Y C, et al. Constructing CsPbBr₃ Cluster Passivated-Triple Cation Perovskite for Highly Efficient and Operationally Stable Solar Cells [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(14): 11.
- [118] YUAN H W, ZHAO Y Y, DUAN J L, et al. Enhanced charge extraction by setting intermediate energy levels in all-inorganic CsPbBr₃ perovskite solar cells [J]. *Electrochim Acta*, 2018, 279: 84-90.
- [119] CHEN J L, QIU W, HUANG C Y, et al. A Novel Solvent for Multistep Solution-Processed Planar CsPbBr₃ Perovskite Solar Cells Using In₂S₃ as Electron Transport Layer [J]. *Energy Technol*, 2022, 10(6): 9.
- [120] RYU J, YOON S, LEE S, et al. Improving photovoltaic performance of CsPbBr₃ perovskite solar cells by a solvent-assisted rinsing step [J]. *Electrochim Acta*, 2021, 368: 8.
- [121] DING Y, HE B L, ZHU J W, et al. Advanced Modification of Perovskite Surfaces for Defect Passivation and Efficient Charge Extraction in Air-Stable CsPbBr₃ Perovskite Solar Cells [J]. *ACS*

Sustain Chem Eng, 2019, 7(23): 19286–94.

致谢

本论文是在我的导师付乌有教授的悉心指导下完成的，论文中的每一部分工作都凝聚着恩师的心血与辛勤付出。付老师严谨的治学态度、渊博的知识以及敏锐的洞察力，使我在科研工作中受到了很大的启发，让我受益终身。付老师正直的品格和积极的人生态度，也激励我勇敢的面对科研工作中遇到的各种困难，使我不断提升自己。三年研究生生活中，恩师给予我无数的指导和帮助，我将铭记于心。在此谨向我的导师付乌有教授表达我由衷的敬意和最真挚的感谢！

衷心感谢杨海滨教授在科研以及生活中给予我的指导和帮助。杨老师治学严谨，学术功底深厚，他求实的思想以及对学生孜孜不倦的教诲使我受益匪浅，这将对我未来的工作以及学习有着深刻的指导意义。

感谢李英爱老师、李东昌老师、王飞老师、姜丽娜老师给予我在实验测试上的支持，这里送上我最诚挚的敬意。感谢李志慧老师、徐丹老师给予的无私帮助！

真诚感谢课题组的杨建栋师兄、孟宪伟师兄、那日苏师兄、旷宣飞师姐、钱坤师姐、陈燕师姐以及林丰师弟、张文慧师妹、王鑫宇师妹、魏铭冠师妹在科研以及生活中给予的无私帮助和支持，永远怀念与你们在一起生活、学习的快乐时光。

感谢我的女朋友吕元宁，感谢你在我求学路上的支持以及在生活中的鼓励。

最后深深的感谢我的父母以及家人，感谢你们一直以来的支持和理解，使我得以顺利毕业，是你们的关心和鼓励使我在科研中有着无限的动力，并且拥有着积极乐观的生活态度。